# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 4 DÉCEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

---

M. le **Président** rappelle que la séance annuelle des Prix aura lieu le samedi 9 décembre, au Louvre. En conséquence, l'Académie ne se réunira pas le lundi 11 décembre. La prochaine séance ordinaire aura donc lieu le 18 décembre. Elle sera la dernière de l'année, l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an.

### CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Pruvost** fait don à l'Académie, pour ses Archives, d'une liasse de papiers scientifiques de **Étienne Mignot de Montigny** (1714-1782), membre de l'Académie royale des sciences, provenant des collections de **Jules Gosselet** (1832-1916), membre de l'Académie, Professeur de géologie à la Faculté des sciences de Lille.

M. **Raymond Turpin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de médecine et chirurgie, par la mort de M. *Georges Guillain.*

M. **Umberto d'Ancona** rend compte de la séance inaugurale du Symposium commémoratif de l'œuvre « De sedibus et causis morborum per anatomen indagatis » de **Giovanni Battista Morgagni**, où il représentait l'Académie.

### OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Edmond Sergent** adresse en hommage à l'Académie le *Rapport sur le fonctionnement de l'Institut Pasteur d'Algérie en* 1959.

Les Ouvrages suivants sont présentés

— par M. **Robert Courrier** : l'*Annuaire du Collège de France pour* 1961-1962;

— par M. **Henri Humbert** : le premier fascicule, tome I de *Adansonia*, publié par le Muséum national d'histoire naturelle.

— par M. **Louis Fage** : *Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939, par Pierre Bonnet, Tome III.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Claude Bernard et la médecine expérimentale*, par Robert Clarke.

2° Amédée Fayol. 1° *Fontenelle*. 2° *Précurseurs oubliés.*

3° Office national des Universités et Écoles françaises. *Répertoire des laboratoires scientifiques.*

4° Académie des sciences de Géorgie. Institut mathématique A. M. Razmadze. D. E. Dolidze. *Nekotorye voprosy nestatsionarnogo tetchenija vjazkoï jidkosti* (*Quelques questions d'un courant non stationnaire d'un liquide visqueux*).

5° Id. *Vsesoiouznoe sovechtchanie po primenenijam metodov teorii funktsiï kompleksnogo peremennogo k zadatcham matematitcheskoï fiziki,* 20-27 *fevralja* 1961 (*Colloque panunioniste sur les applications des méthodes de la théorie des fonctions d'une variable complexe aux problèmes de physique mathématique,* 20-27 *février* 1961).

## RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

Par la majorité absolue des suffrages exprimés,

M. **Roger Heim** est élu vice-président, pour l'année 1962;

MM. **Albert Caquot** et **Gabriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Nouvelles méthodes d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur.* Note (*) de M. **Pavel Drăgilă**, présentée par M. Henri Villat.

Partant de la méthode de Lagrange-Charpit, on trouve des méthodes nouvelles d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur.

1. Nous nous sommes proposé d'étudier des méthodes nouvelles d'intégration effective des équations non linéaires, d'ordre supérieur, généralisant la méthode de Lagrange-Charpit.

Prenons ici d'abord le cas des équations à deux variables indépendantes et à deux fonctions inconnues, que nous écrivons sous la forme

$$f(x, y, z, \bar{z}, p, q, \bar{p}, \bar{q}) = 0. \tag{1}$$

Il semble que ces équations furent étudiées, au moins partiellement par Charpit, mais son Mémoire ne fut jamais publié.

L'équation (1) peut admettre au moins une intégrale complète

$$\varphi(x, y, z, \bar{z}, a, b) = 0 \tag{2}$$

et une solution singulière

$$\omega(x, y, z, \bar{z}) = 0,$$

qu'on obtient par l'élimination des deux constantes $a$, $b$ entre les relations

$$\varphi = 0, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial a} = 0, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial b} = 0.$$

Il est aisé de voir que, si cette solution singulière existe, elle peut être obtenue directement de l'équation (1). Dérivons pour cela l'égalité (2)

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}p + \frac{\partial\varphi}{\partial \bar{z}}\bar{p} = 0, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}q + \frac{\partial\varphi}{\partial \bar{z}}\bar{q} = 0,$$

et puis tirons les expressions des deux dérivées

$$p = \theta(x, y, z, \bar{z}, a, b), \qquad q = \tau(x, y, z, \bar{z}, a, b).$$

Portant ensuite ces expressions dans l'équation (1) on obtient l'égalité (2) ou éventuellement une identité. Dans le premier cas, on peut dériver l'égalité (1) par rapport aux constantes $a$, $b$, moyennant les

expressions connues de $p$ et $q$, le système correspondant étant compatible si l'on a, soit

$$\frac{\partial f}{\partial p}=0, \quad \frac{\partial f}{\partial q}=0, \tag{3}$$

soit

$$\frac{D(\theta, \tau)}{D(a, b)}=0. \tag{3'}$$

Si l'égalité (3′) n'a pas lieu, la solution singulière existe, étant déterminée par les relations (1) et (3).

2. On sait que la solution singulière, si elle existe, ne dépend plus des dérivées $p$, $q$, $\bar{p}$, $\bar{q}$. Il s'ensuit alors que si l'on élimine les deux dérivées $p$, $q$, entre les relations (1) et (3), les autres deux dérivées $\bar{p}$, $\bar{q}$ s'éliminent d'elles-mêmes. Ceci doit avoir lieu évidemment aussi dans le cas des relations

$$f=0, \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{p}}=0, \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{q}}=0.$$

Cette propriété remarquable, sans doute nouvelle, nous conduit tout naturellement à de nouvelles méthodes d'intégration des équations aux dérivées partielles d'ordre quelconque.

Développons cette méthode pour les équations du deuxième ordre, non linéaires, à deux variables indépendantes

$$f(x, y, z, p, q, r, s, t)=0. \tag{4}$$

Supposons que l'équation (4) admette une solution de la forme

$$\varphi(x, y, z, p, q, a, b)=0, \tag{5}$$

et que, partant de cette solution on puisse obtenir, par la méthode indiquée plus haut, une nouvelle solution

$$\omega(x, y, z, p, q)=0, \tag{6}$$

(que nous appellerons prime-singulière), en éliminant les constantes $a$, $b$ entre les trois relations

$$\varphi=0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a}=0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b}=0.$$

Différentions l'égalité (5) par rapport aux variables $x, y$, introduisons les notations

$$\frac{\partial p}{\partial x}=r, \quad \frac{\partial p}{\partial y}=s, \quad \frac{\partial q}{\partial x}=\bar{s}, \quad \frac{\partial q}{\partial y}=t,$$

et ensuite éliminons les constantes $a$, $b$ entre l'égalité (5) et les relations

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}+\frac{\partial \varphi}{\partial z}p+\frac{\partial \varphi}{\partial p}r+\frac{\partial \varphi}{\partial q}\bar{s}=0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y}+\frac{\partial \varphi}{\partial z}q+\frac{\partial \varphi}{\partial p}s+\frac{\partial \varphi}{\partial q}t=0.$$

Nous obtenons ainsi une nouvelle équation

$$F(x, y, z, p, q, r, s, \bar{s}, t)=0, \tag{7}$$

qui, pour $\bar{s} = s$ se réduit à l'équation (4). La difficulté du problème consiste en la détermination de l'équation (7) moyennant l'équation (4). Nous verrons plus loin que cela est possible, au moins dans le cas où l'équation (4) est algébrique par rapport à $r$, $s$, $t$. A cet effet nous écrirons chaque $s$, dans l'équation (4), avec un indice $s_1$, $s_2$, ..., $s_i$, et puis remplacerons dans l'équation qui en résulte

$$F^{*}(x, y, z, p, q, r, s_1, \ldots, s_i, t) = 0,$$

chaque terme $a_i s_i^n r^h t^l$ (le coefficient $a_i$ étant indépendant de $r$ et $t$), par un polynome homogène $\sum a_i^{jk} s^{j-} s^k r^h t^l$, de telle manière que les coefficients $a_i^{jk'}$ satisfassent les conditions

$$\sum_{jk} a_i^{jk} = a_i.$$

Nous obtenons ainsi une nouvelle équation

$$\Phi(x, y, z, p, q, r, a_i^{jk} s^j \bar{s}^k, s) = 0.$$

Il nous reste encore à déterminer les coefficients $a_i^{jk}$ de manière que, si l'on élimine les dérivées $r$ et $s$ entre les relations

$$\Phi = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial s} = 0,$$

on trouve une relation qui soit indépendante de $\bar{s}$ et $t$. Si cela est possible, alors on doit aboutir à la même relation par l'élimination des dérivées $\bar{s}$ et $t$ entre les relations

$$\Phi = 0 \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{s}} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0.$$

Il est aisé de former des exemples concrets; ainsi l'équation

$$rt + rs + s\bar{s} + st - xr - ys - x\bar{s} - yt + p + q = 0.$$

3. Un autre problème intéressant est celui de déterminer effectivement une intégrale complète (5), moyennant la solution singulière (6). Cela est possible dans des cas simples, mais les calculs sont assez longs.

Nous reviendrons dans un autre travail sur cette question.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. Lagrange, *Abhandlungen der Berliner Akademie*, 1772, 1774.

(2) J. Legendre, *Mémoire sur l'intégration des équations aux différences partielles*, 1787.

(3) G. Darboux, *Mémoire sur les solutions singulières des équations aux dérivées partielles du premier ordre*, 1883.

(4) E. Goursat, *Leçons sur les équations aux dérivées partielles du premier ordre*, 1890.

(5) E. Lainé, *Précis d'Analyse mathématique*, II, chap. II et III.

LINGUISTIQUE QUANTITATIVE. — *Sur la distribution des unités lexicales dans le français écrit.* Note de (*) M. **René Moreau**, présentée par M. Joseph Pérès.

La lognormalité ([1]) de la distribution de la longueur des mots dans tout lexique constitué en ne considérant que les mots entièrement fléchis différents d'un corpus (*formes verbales*) est la conséquence d'une optimisation codique. Cette lognormalité dépend de trois constantes, dont une allonge virtuellement le mot de plusieurs lettres.

1. Nous appellerons :

— *symboles élémentaires* d'un code, les $s$ constituants physiques élémentaires à partir desquels l'information est présentée sous forme utilisable pour sa transmission par un canal de liaison : ceux du français écrit sont les 39 signes diacritiques;

— *groupe codique*, toute combinaison des symboles élémentaires représentant, en principe, un seul des objets à coder;

— *code régulier*, un code dans lequel tous les groupes codiques ont la même longueur; *code irrégulier* tout code dont un au moins des groupes codiques a une longueur différente de celle des autres.

2. Un codage régulier permet de représenter N objets avec le minimum d'information. Un codage irrégulier optimal devra donc, quant

*a.* à la longueur de ses groupes être *adapté* et *efficace*.

Savoir qu'un groupe a une longueur $i$ apporte une information égale à $-\log(i/P)$ avec $P=\sum_{i}{}_{1}^{p} i$ où $p$ est la longueur maximale d'un groupe.

Si N objets sont à représenter et si un codage régulier utilise pour ce faire des groupes de longueur $k$, un codage irrégulier sera adapté si

$$(1)\qquad \sum_{i}{}_{1}^{p} n_i \log i = \mathrm{N} \log k,$$

$n_i$ étant le nombre de groupes de $i$ lettres.

Nous avons alors

$$(2)\qquad \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{i}{}_{1}^{p} n_i \log^2 i = (1+\theta^2)\log^2 k.$$

Nous mesurerons l'efficacité du codage par le nombre $\mathrm{E} = 1/\theta^2$. E est infini dans le cas d'un codage régulier;

*b.* au nombre de ses groupes de longueur $i$, pour $k$ et $\theta^2$ donnés, être tel que

$$(3)\qquad -\sum_{i} \frac{n_i}{\mathrm{N}} \log \frac{n_i}{\mathrm{N}} \quad \text{maximal}.$$

avec la condition triviale

$$(4)\qquad \sum_{i} \frac{n_i}{\mathrm{N}} = 1.$$

3. Une solution approchée des conditions (1), (2), (3) et (4) est donnée par une fonction de la forme

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\theta \log k} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log x - \log k}{\theta \log k}\right)^2\right], \tag{5}$$

telle que

$$\int_0^{2-\alpha} f(x)\,dx = \frac{n_1}{N} \quad \text{et} \quad \int_{i-\alpha}^{i+1-\alpha} f(x)\,dx = \frac{n_i}{N} \quad \text{avec} \quad 0 < \alpha < 1.$$

La distribution des longueurs des groupes codiques d'un code irrégulier optimal doit donc être lognormale. $\theta$, racine carrée de l'inverse de l'efficacité, est le coefficient de variation d'une variable de Gauss, N ($\log k$, $\theta \log k$).

Cette lognormalité est indépendante de toute considération probabiliste. Elle suppose seulement $s^i > n_i$.

Elle doit se rencontrer dans tout code homogène qu'il s'agisse des adresses d'un dictionnaire ou des formes verbales d'un corpus.

Pour le montrer, puisque l'aléa augmente $\theta$, toute étude doit porter sur un ensemble ayant suffisamment d'éléments différents.

4. Les dépouillements mécanographiques nécessaires à la présente étude nous ont été fournis par le Centre d'Études du Vocabulaire Français de Besançon.

On constate que la lognormalité ne s'obtient qu'après augmentation de la longueur des mots d'une quantité $\varphi_0$. Le groupe codique du langage est donc une unité de longueur supérieure à celle du mot. Peut-être s'agit-il du syntagme autonome ?

TABLEAU I.

| $i$. | $n_i$. (I). | (II). | (III). | (IV). | $i$. | $n_i$. (I). | (II). | (III). | (IV). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 2 | 11 | 11 | 9 | 11 385 | 293 | 135 | 20 |
| 2 | 86 | 29 | 41 | 26 | 10 | 9 665 | 187 | 51 | 9 |
| 3 | 440 | 11 | 104 | 29 | 11 | 7 232 | 91 | 31 | 2 |
| 4 | 1 604 | 293 | 212 | 58 | 12 | 5 138 | 48 | 15 | 5 |
| 5 | 4 242 | 491 | 298 | 67 | 13 | 3 377 | 17 | 7 | – |
| 6 | 7 301 | 577 | 340 | 56 | 14 | 2 027 | 6 | 3 | – |
| 7 | 10 235 | 585 | 311 | 35 | $\geq$15 | – | 5 | – | – |
| 8 | 11 714 | 468 | 201 | 26 | | | | | |

| $i$. | (I) $n_i$. | $i$. | (I) $n_i$. | $i$. | (I) $n_i$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 1175 | 18 | 169 | 21 | 15 |
| 16 | 639 | 19 | 93 | 22 | 13 |
| 17 | 311 | 20 | 47 | 23 et plus | 6 |

Aux facteurs aléatoires près, $\varphi_0$ et $\theta$ restent constants dans toute partie ou réunion des parties d'un corpus.

Tout accroissement ou contraction de l'ensemble N se fait donc en fonction de la longueur de ses éléments par le changement de variable $\rho = x^{1/c}$.

5. *Exemples :* Dans le *Littré* (éd. Gallimard-Hachette) 76 918 adresses (I); LE GOUGENHEIM, *Dictionnaire fondamental* (éd. Didier) 3 204 adresses (II); les *Plaideurs* de Racine (1 770 formes verbales) (III); les scènes XI à XIV des *Plaideurs* (344 formes verbales) (IV); on trouve approximativement

$$\rho_{0\mathrm{I}} = 7 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{II}} = 7 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{III}} = 12 - \alpha, \qquad \rho_{0\mathrm{IV}} = 12 - \alpha,$$

$$\log k_{\mathrm{I}} = 1,183, \qquad \log k_{\mathrm{II}} = 1,119, \qquad \log k_{\mathrm{III}} = 1,2455, \qquad \log k_{\mathrm{IV}} = 1,225,$$

$$\theta_{\mathrm{I}} = 0,0634, \qquad \theta_{\mathrm{II}} = 0,0634, \qquad \theta_{\mathrm{III}} = 0,042, \qquad \theta_{\mathrm{IV}} = 0,0455.$$

Le dictionnaire du français fondamental apparaît donc, en ce qui concerne la longueur de ses adresses, comme un échantillon du *Littré*.

$\rho_{0\mathrm{I}} = \rho_{0\mathrm{II}} = 7 - \alpha$ et $E_{\mathrm{I}} = E_{\mathrm{II}} = 250$ sont les valeurs minimales trouvées pour $\rho_0$ et $E_{\mathrm{I}}$.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) HERDAN, *Type-token Mathematics*, Mouton and Co, p. 133 et suiv.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Perfectionnements apportés à l'anémomètre à fil chaud à température constante par l'utilisation d'une « chaîne de diodes » comme circuit de linéarisation.* Note (*) de MM. **Christian Hussenot** et **Francis Ricou**, présentée par M. Henri Villat.

L'anémomètre à fil chaud que nous avons initialement utilisé était essentiellement basé sur le type A, à courant continu, de Hubbard (¹) : dans ce dispositif, un circuit comprenant un tube pentode à caractéristique appropriée, donne une tension directement proportionnelle à la vitesse moyenne de l'écoulement d'air normal au fil. Toutefois, ce dispositif conduit à une résistance mécanique insuffisante pour les vitesses de l'écoulement étudié.

Afin d'obtenir une linéarisation plus stable et plus souple, tout en utilisant des fils de caractéristiques très différentes, nous avons adopté un montage de chaînes à diodes, lignes non linéaires, permettant d'obtenir la puissance instantanée $n$ d'un signal quelconque. Des chaînes donnant les puissances $n = 2$ et $n = 3$ ont déjà été utilisées (²), (³), (⁴), en particulier pour mesurer les coefficients de dissymétrie et d'aplatissement des fluctuations de vitesses. Dans l'emploi de fils dont le diamètre varie entre 3 et 6 μ, une suite de 11 chaînes donnant les puissances $n = 2,2$, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2 et 3,3 permet dans chaque cas d'obtenir un rapport linéaire entre la vitesse moyenne et la tension de sortie de la chaîne appropriée.

Une chaîne, représentée sur la figure 1, est considérée comme une ligne comprenant des impédances $Z_N$ et des polarisations $E_N$. Pour obtenir un courant de sortie proportionnel à la puissance $n^{\text{ième}}$ de la tension d'entrée $V_N$, il suffit de choisir les polarisations $E_N$ de manière à ce que les diodes deviennent successivement conductrices. Les diodes $D_N$, du type semi-conducteur au germanium, permettent également d'éviter que les

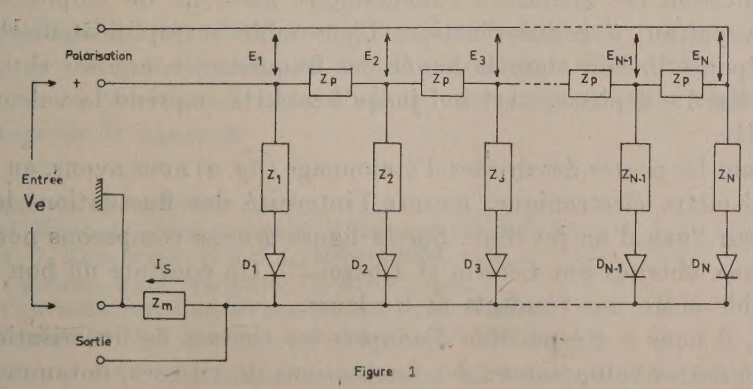



Figure 1

courants inverses provenant des polarisations ne traversent la résistance de mesure. Le signal de sortie peut être mesuré entre point chaud et masse.

Pour chaque fil utilisé et pour une gamme de vitesses moyennes déterminée, il convient de rechercher la valeur de $n$ donnant la linéarisation correspondante. On constate que, en pratique, trois points de mesures (vitesse maximale, vitesse minimale et une vitesse intermédiaire) suffisent à un étalonnage précis. Une puissance trop faible donnera une courbe concave vers le haut, une puissance trop forte une courbe concave vers le bas (*fig.* 2). Pour une gamme de vitesses donnée, on peut toujours trouver une droite présentant très peu de dispersion et possédant une

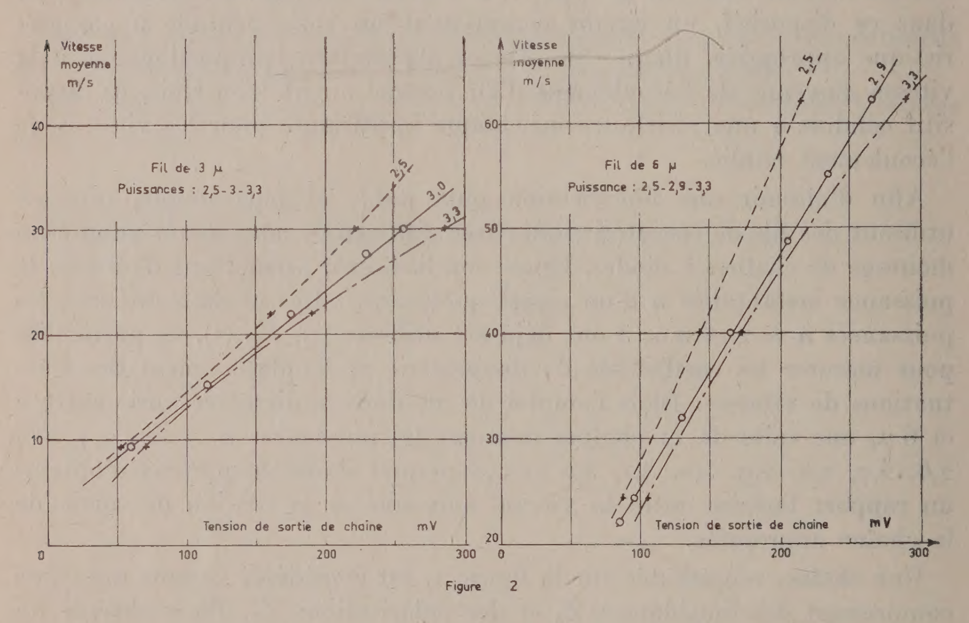



Figure 2

parfaite stabilité. Le montage ainsi réalisé présente donc sur le circuit à tube pentode, l'avantage d'une plus grande souplesse d'utilisation, avec un étalonnage simple et rapide.

L'adaptation des chaînes à l'anémomètre nécessite un amplificateur à courant continu, à contre-réaction. L'ensemble « amplificateur-chaîne » a une réponse linéaire dans la bande des fréquences comprises entre 2 Hz et 100 kHz. Le déphasage est nul jusqu'à 20 kHz et prend la valeur de 8° à 100 kHz.

Utilisant les pentes des droites d'étalonnage (*fig.* 2) nous avons, au moyen d'un voltmètre électronique, mesuré l'intensité des fluctuations longitudinales sur l'axe d'un jet libre. Sur la figure 3 nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Corrsin et Uberoi [5]. On constate un bon accord d'ensemble entre nos résultats et les leurs.

Enfin, il nous a été possible d'adapter les chaînes de linéarisation à la mesure d'autres composantes des fluctuations de vitesses, notamment des

fluctuations transversales, par la méthode des fils croisés. En utilisant deux voies identiques, recevant les signaux provenant de deux fils chauds, nous obtenons à la sortie des deux blocs de chaînes, deux signaux instan-

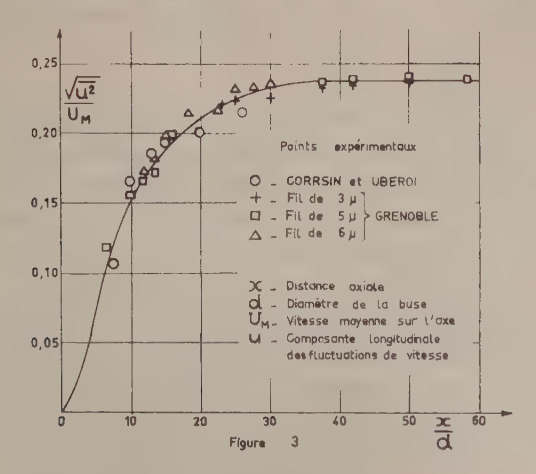


Figure 3

tanés $e_1$ et $e_2$, dont nous désirons faire la somme et la différence. Dans l'anémomètre du type Hubbard, ces opérations étaient effectuées au moyen

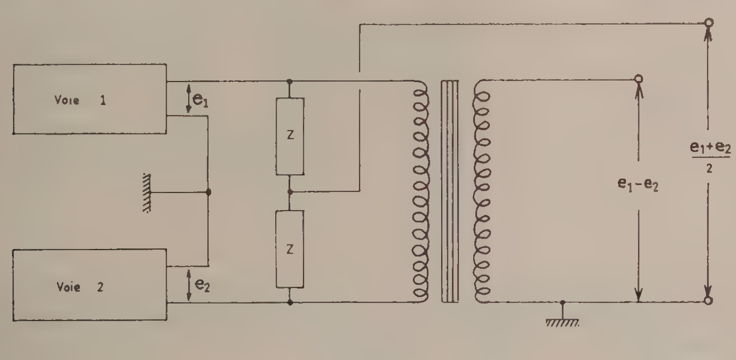


Figure 4

d'un amplificateur symétrique et d'un pont octogonal. Ici, un transformateur, de rapport l'unité, de bande passante 1 Hz-80 kHz, et deux résistances de précision de même valeur sont suffisants. On réalise alors le montage de la figure 4.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) P. G. Hubbard, *State University of Iowa*, n° 432, Bul. 37,
(2) L. S. G. Kovasznay, *N.A.C.A.*, Report 1209, 1954.
(3) R. Betchov, *Univ. Maryland*, TN-BN-30, 1954.
(4) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2850.
(5) S. Corrsin et M. S. Uberoi, *N.A.C.A.*, Report 998, 1950.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les caractéristiques des ondes simples dans les milieux réactifs.* Note (*) de MM. **Antoni K. Oppenheim** et **Raul A. Stern**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Comme nous l'avons déjà montré ([1]), les caractéristiques fondamentales d'une onde plane non permanente, se propageant dans un milieu réactif, sont entièrement définies à l'aide des expressions de la célérité, équation (11) de la référence ([1]), et de relations d'invariance, équation (12). Lorsque l'onde est une onde simple, toutes les variables $y_j$ figurant dans ces expressions étant fonction d'une seule variable $y_0 : y_j = y(y_0)$, ces expressions sont identiquement satisfaites. Les caractéristiques fondamentales de l'onde sont donc obtenues directement à partir des équations de conservation, exprimées sous la forme des équations (1) de la référence ([1]), en remarquant que la différenciation par rapport à $y_0$ donne simplement

(1) $$\frac{d\Phi_i}{dy_0}\frac{\partial y_0}{\partial t}+\frac{d\Psi_i}{dy_0}\frac{\partial y_0}{\partial x}=0 \qquad (i=1, 2, 3).$$

Cette expression, comparée à celle qui définit la célérité de propagation de l'onde, $\omega(x, t)$,

(2) $$\frac{\partial y_0}{\partial t}+\omega\frac{\partial y_0}{\partial x}=\frac{dy_0}{dt}$$

permet d'écrire

(3) $$\omega=\frac{d\Psi_i}{d\Phi_i} \qquad (i=1, 2, 3)$$

et

(4) $$\frac{dy_0}{dt}=0.$$

Les trois équations (3) définissent sous une forme différentielle la célérité de propagation et la relation d'invariance. L'équation (4) exprime la propriété fondamentale de l'onde simple, à savoir que les caractéristiques sont les lignes de valeurs constantes des variables dépendantes. En particulier, ces caractéristiques sont, en coordonnées temps-espace, des droites, pour $y_0 = \text{Cte}$, $\omega = \omega(y_0) = \text{Cte}$, et c'est cette dernière propriété qui constitue la condition principale pour les solutions de similitude.

2. En suivant la méthode décrite ici, nous avons pu arriver aux relations d'invariance dans deux cas d'ondes simples : l'onde polytropique dont la propagation est influencée par le frottement et l'onde se propageant dans un mélange subissant une réaction chimique réversible selon la loi d'action de masse.

2.1. Dans le premier cas, l'effet de frottement doit être simulé par l'effort de résistance qui est une fonction de variables dépendantes. Par exemple, si l'on prend $\sigma = p + (c/2)\rho u^2$ et $q = (c/2)\rho u^3$, on obtient la

solution suivante, valable pour des valeurs de $c \ll 1$ :

(5) $$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{n}{n-1}}$$

pour le changement d'état à travers l'onde;

(6) $$\omega = u \pm (1+2c)\sqrt{1+2\frac{\gamma-1}{\gamma}c\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{n-1}{2n}}}\, a_0$$

pour la célérité de propagation, et

(7) $$\frac{\Delta u}{a_0} = \frac{2}{\gamma-1}\sqrt{1+2\frac{\gamma-1}{\gamma}c}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{n-1}{2n}} - 1\right]$$

pour la relation d'invariance, $a_0$ étant la célérité du son dans l'état stationnaire du gaz immédiatement devant l'onde, $\gamma$ le rapport des chaleurs spécifiques et $n = \gamma \{ 1 + 2[(\gamma - 1)/\gamma]\, c \}$.

2.2. Dans le second cas, avec $\sigma = P$, $e = \Theta/(\gamma - 1) + q$, $q \sim \exp(-E^*/\Theta)$ où $\Theta = RT$ (T, température absolue), $E^*$, l'énergie d'activation constante et R, la constante du gaz, les résultats obtenus sont :

(8) $$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \exp\left(\int \frac{dq}{\Theta}\right)$$

pour le changement d'état à travers l'onde;

(9) $$\omega = u \pm \sqrt{\gamma\Theta}$$

pour la célérité de propagation, la relation d'invariance s'exprimant ici, sous la forme différentielle, par

(10) $$du = \left[\frac{\sqrt{\gamma}}{\gamma-1} + \frac{dq}{d\Theta}\right]\frac{d\Theta}{\Theta}.$$

Par exemple, pour le mélange $H_2 + I_2$, dont la température est initialement de 15°C, $e/e_0 = 2{,}73\,\alpha^2 + (q/e_0)$ et $q/e_0 = 1{,}42 \exp(-2{,}53/\alpha^2)$ où $\alpha = a/a_0 = (T/T_0)^{1/2}$ ($a$ étant la célérité locale du son), l'intégration de l'équation (8) donne

(11) $$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = 2\frac{\gamma}{\gamma-1}\log\alpha + 1{,}42\left[0{,}115 - \left(\frac{1}{\alpha^2} + 0{,}4\right)\exp\left(-\frac{2{,}53}{\alpha^2}\right)\right]$$

et celle de l'équation (10) :

(12) $$\frac{\Delta u}{a_0} = \frac{2}{\gamma-1}(\alpha-1) + 3{,}4\left[0{,}0852 - \frac{1}{\alpha^2}\,erfc\left(\frac{1}{\alpha}\right) + \frac{2}{\alpha}\,ierfc\left(\frac{1}{\alpha}\right) - 2i^2\,erfc\left(\frac{1}{\alpha}\right)\right].$$

On remarquera que les premiers termes de ces expressions correspondent au processus isentropique d'un gaz inerte; les suivants tiennent compte de la réaction chimique.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) A. K. Oppenheim et R. A. Stern, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 64.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul des ailes de forme en plan quelconque, en régime supersonique.* Note de M. **Maurice Fenain**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Dans une Note précédente (1) — dont les notations ne seront par rappelées — nous avons exposé une méthode de résolution de l'équation linéarisée qui régit les écoulements autour d'obstacles tridimensionnels, en régime supersonique. A titre d'exemples, nous traitons ici, par cette méthode, certains problèmes d'ailes seules. Ces ailes, voisines du plan $y = 0$ et symétriques par rapport au plan $x = 0$, sont telles que la projection du bord d'attaque sur $y = 0$ ait pour équation $|x| = h(t)$ avec $h(0) = 0$ et $h(1) = 1$, $h(t)$ étant de l'ordre de $t^m (m \geqq 1)$ pour $t \cong 0$.

2. Pour l'aile épaisse, sans incidence, symétrique par rapport au plan $y = 0$, notons $l\, g(t, x)$ la cote de la surface à l'extrados. Sur $y = +0$, si $|x| \leqq h(t)$, $\varpi(t, x) = \partial g/\partial t$ et si $|x| > h(t)$, $\varpi = 0$.

On se donne $\varpi = \varpi^\star(t, x)$ sur l'aile, ou, ce qui revient au même, $g(t, x)$. Cette donnée, qui est reportée sur le plan $y = 0$, est indépendante de $\varepsilon$. A $t$ donné, $\varpi^\star(t, x)$ est une fonction de $x$ qui peut présenter des sauts pour $|x| \leqq h$.

Au premier pas de l'itération, le potentiel est donné, dans le développement intérieur, par $F_{0,0}$ tel que $\Delta F_{0,0} = 0$. Si $F_{0,0}$ est décomposé en deux termes harmoniques $P_{0,0}$ et $Q_{0,0}$ et si $P_{0,0} = \mathrm{Re}[\mathcal{P}_{0,0}(z)]$ satisfait aux données sur le plan $y = 0$, on a

$$\mathcal{P}_{0,0} = \frac{1}{\pi} \int_{-h(t)}^{h(t)} \varpi^\star(t, \xi) \log(z - \xi)\, d\xi. \tag{1}$$

On décompose de même les termes polyharmoniques

$$F_{\nu,0} = P_{\nu,0} + Q_{\nu,0} = \mathrm{Re}[\mathcal{P}_{\nu,0}(z, \bar{z}) + \mathcal{Q}_{\nu,0}(z, \bar{z})].$$

Notons $L_\nu(x)$ la primitive $\nu^{\text{ième}}$ de $\log x$, soit

$$L_\nu(x) = \frac{x^\nu}{\nu!}(\log x - s_\nu), \qquad \text{avec} \quad s_\nu = \sum_{p=1}^{\nu} \frac{1}{p} \qquad (s_0 = 0).$$

Les termes $\mathcal{P}_{\nu,0}(z, \bar{z})$ donnés par

$$\mathcal{P}_{\nu,0} = \frac{1}{\pi} \frac{\partial^{2\nu}}{\partial t^{2\nu}} \int_{-h}^{h} \varpi^\star(t, \xi) \frac{(\bar{z} - \xi)^\nu}{\nu!} L_\nu(z - \xi)\, d\xi \qquad (\nu \geqq 0) \tag{2}$$

vérifient les équations d'intercompatibilité $\partial^2 \mathcal{P}_{\nu,0}/\partial z\, \partial\bar{z} = (\partial^2/\partial t^2)\, \mathcal{P}_{\nu-1,0}$. Ils sont tels que $\overset{\shortparallel}{P}_{\nu,0} = -\mathrm{Im}(\partial\mathcal{P}_{\nu,0}/\partial z - \partial\mathcal{P}_{\nu,0}/\partial\bar{z}) = 0$ pour $y = 0$, si $\nu \geqq 1$; par conséquent, les $P_{\nu,0}$ $(\nu \geqq 1)$ ne perturbent pas les données aux limites.

De la comparaison des développements pour $r$ grand de $P_{\nu,0}$ et $F_{\nu,0}$, on déduit que $\beta_{n,\nu,0} = 0$ et que

$$(3) \qquad \alpha_{n,\nu,0} = \frac{2-\varepsilon_0^n}{\pi} \frac{1}{\nu!(\nu+n)!} \frac{d^{2\nu}}{dt^{2\nu}} \int_{-h}^{h} w^\star(t,\xi)\,\xi^{2\nu+n}\,d\xi,$$

où $\varepsilon_0^0 = 1$ et $\varepsilon_0^n = 2$ pour $n \neq 0$. Comme $w^\star(t, -\xi) = w^\star(t, \xi)$, les $\alpha_{2p+1,\nu,0}$ sont nuls.

On détermine les $Q_{\nu,0}$ en faisant la différence des développements de $F_{\nu,0}$ et $P_{\nu,0}$. D'où

$$(4) \qquad Q_{\nu,0} = \sum_{l=0}^{\nu} \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n r^{2l-n} \cos n\theta}{l!(l-n)!} \frac{d^{2l+1}}{dt^{2l+1}} [\log t \star \alpha_{n,\nu-l,0}(t)].$$

On vérifie que ces termes ne modifient pas les données aux limites.

On peut aussi exprimer $Q_{\nu,0}$ par itération à partir de $Q_{0,0}$. Comme

$$Q_{0,0} = \mathcal{Q}_{0,0} = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{dt} \left[ \log t \star \int_{-h(t)}^{h(t)} w^\star(t,\xi)\,d\xi \right],$$

on trouve

$$(5) \qquad Q_{\nu,0} = \mathcal{Q}_{\nu,0} = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial^{2\nu+1}}{\partial t^{2\nu+1}} \int_0^t \log(t-\tau)\,d\tau \int_{-h(\tau)}^{h(\tau)} w^\star(\tau,\xi) \frac{(z-\xi)^\nu}{\nu!} \frac{(\bar{z}-\xi)^\nu}{\nu!}\,d\xi.$$

Les $F_{\nu,\mu}$, pour $\mu \neq 0$, se calculent par les mêmes procédés. Ainsi, pour $\mu = 1$, à partir de $F_{0,1} = -\alpha_{0,0,0}$, la méthode itérative donne

$$(6) \qquad F_{\nu,1} = \frac{1}{\pi} \frac{\partial^{2\nu}}{\partial t^{2\nu}} \int_{-h}^{h} w^\star(t,\xi) \frac{(z-\xi)^\nu}{\nu!} \frac{(\bar{z}-\xi^\nu)}{\nu!}\,d\xi.$$

En procédant par identification avec le développement de $F_{\nu,1}$, pour $r$ grand, on trouve

$$(7) \qquad F_{\nu,1} = -\sum_{l=0}^{\nu} \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n r^{2l-n} \cos n\theta}{l!(l-n)!} \alpha_{n,\nu-l,0}^{(2l)}.$$

L'identification précise aussi les $\gamma_{n,\nu,1}$. On a nécessairement $\gamma_{n,\nu,1} = 0$. Les données aux limites ne sont pas perturbées et les $F_{\nu,1}$ ne comportent que des termes bornés.

Compte tenu des différentes conditions à satisfaire, on montre, de proche en proche, que $F_{\nu,\mu} = 0$ pour $\mu \geq 2$.

En définitive, pour l'aile épaisse, doublement symétrique, sans incidence, dont la forme en plan est limitée par $|x| = h(t)$ et dont la pente en direction de l'écoulement est donnée, à l'extrados, par $w^\star(t, x)$, le potentiel de perturbation est connu complètement, sous forme développée, par

$$(8) \qquad \varphi = b\mathrm{F} = b \sum_{\nu=0}^{\prime} \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{2\nu} \left[ F_{\nu,0} + \log\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) F_{\nu,1} \right],$$

où les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$ sont tous exprimés, à l'avance, en fonction de $h(t)$ et de $w^{\star}(t, x)$ (2), (5), (6). On en déduit, par dérivation, le coefficient de pression $Cp = -2u = -(2b/l)(\partial F/\partial t)$.

Notons qu'on peut exprimer les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$, ainsi que les $\alpha_{n,\nu,0}$, à l'aide de $g(t, x)$. Puisque $g[t, h(t)] = 0$, on a, par exemple,

$$(9) \qquad \alpha_{n,\nu,0} = \frac{-\varepsilon_0^n}{\pi} \frac{1}{\nu!(\nu+n)!} \frac{d^{2\nu+1}}{dt^{2\nu+1}} \int_{-h}^{h} g(t, \xi)\, \xi^{2\nu+n}\, d\xi.$$

Si $S = bl\sigma(t)$ est l'aire d'une section transversale, on peut écrire, en particulier, $\alpha_{0,0,0} = -(2\pi)^{-1}\sigma'(t)$.

3. Dans le cas de l'aile sans épaisseur, on se donne le potentiel sur le plan $y = 0$. Avec $F = F^{\star}(t, x)$ pour $|x| < h(t)$ et $F = 0$ pour $|x| \geq h(t)$, le problème est formellement identique à celui qu'on aurait traité en 2 si l'on avait recherché

$$\overset{w}{\mathrm{F}} = w = \frac{\partial F}{\partial y} = i\left(\frac{\partial F}{\partial z} - \frac{\partial F}{\partial \bar{z}}\right).$$

Le potentiel est donc de la forme (8) où les $F_{\nu,0}$ et $F_{\nu,1}$ sont obtenus en dérivant les précédents par rapport à $y$ et en changeant $w^{\star}$ en $F^{\star}$. Dans ce cas, $\alpha_{n,\nu,0} = 0$ et

$$(10) \qquad \beta_{n,\nu,0} = \frac{2}{\pi} \frac{n}{\nu!(\nu+n)!} \frac{d^{2\nu}}{dt^{2\nu}} \int_{-h}^{h} F^{\star}(t, \xi)\, \xi^{2\nu+n-1}\, d\xi \qquad (n \geq 1),$$

d'où, compte tenu de la parité de $F^{\star}$, $\beta_{2p,\nu,0} = 0$.

En dérivant F par rapport à $y$ on obtient $w$ qu'on peut exprimer, en particulier, sur le plan $y = 0$. L'intégration par rapport à $t$ fournit la cote en chaque point de l'aile.

4. Au stade de l'application, les calculs se trouvent simplifiés du fait qu'on ne porte l'attention que sur les expressions de $u$, $w$ ou $g$ dans le plan $y = 0$ $(z = \bar{z} = x)$.

Certaines données, analogues à celles rencontrées pour les écoulements homogènes [2], sont particulièrement intéressantes en ce sens qu'elles permettent de déterminer, à l'avance, les éléments nécessaires au calcul de très larges familles d'ailes. C'est le cas, par exemple, des données polynomiales ou des données du type $a_q(t)\, x^q \sqrt{h^2 - x^2}$ dont on peut faire des combinaisons où l'on dispose encore d'arbitraires et qui se prêtent, par conséquent, à la recherche des configurations optimales.

[1] M. Fenain et J.-P. Guiraud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2314.

[2] M. Fenain, *Progress in Aeronautical Sciences*, 1, Pergamon Press, 1960.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : considérations générales sur les oscillations libres.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations de base d'un système hydraulique comportant une cheminée d'équilibre, en régime libre, sont obtenues en appliquant d'une part l'équation de continuité au nœud hydraulique constitué par la base de la cheminée, d'autre part l'une des équations fondamentales de la dynamique des systèmes aux masses d'eau de la galerie d'amenée et de la conduite forcée. En utilisant les notations d'une Note précédente ([1]), ces équations s'écrivent

$$fW = FV + Q,$$

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0,$$

$$\frac{L'}{g\varphi}\frac{dQ}{dt} + \lambda Q^2 - H - Z = 0.$$

On pourra remarquer que le paramètre $\lambda$ est une fonction de la section vannée S. Si en effet, on désigne par $\lambda^+$ la perte de charge pour $S = \varphi$, la fonction déterminant $\lambda$ est

$$\lambda = \lambda^{+} + \frac{1 - a^2}{2ga^2\varphi^2}$$

Posons $x = W$, $y = Q$, $z = Z$. On obtient alors le système dynamique suivant :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z} = dt,$$

avec

$$X = -\frac{(z + Px^2)\,g}{L},$$

$$Y = -\frac{(\lambda y^2 - z - H)\,g\varphi}{L'},$$

$$Z = \frac{1}{F}(fx - y),$$

dont on peut faire une étude topologique qualitative dans l'espace $(x, y, z)$, à l'aide de résultats qui ont fait l'objet d'un travail précédent ([2]).

Les surfaces de base sont constituées par deux cylindres paraboliques et par un plan. En observant que dans la réalité physique, le débit de la conduite forcée est nécessairement positif en régime libre, les surfaces précédentes déterminent un seul point singulier dont les coordonées satisfont à

$$x_0 = \left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad y_0 = f\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad z_0 = -\frac{PH}{R} \qquad \text{avec} \quad R = P + \lambda f^2.$$

Ce point est en général un *nœud-foyer stable*. On peut vérifier en effet que les conditions de stabilité de Routh-Hurwitz font intervenir les quantités suivantes toujours positives :

$$\xi = 2g\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{P}{L}+\frac{\varphi f\lambda}{L'}\right),$$

$$\eta = 4g^2\frac{\varphi f\lambda PH}{LL'R}+\frac{fg}{FL}+\frac{\varphi g}{FL'},$$

$$\zeta = \frac{2g\varphi}{LL'F}(RH)^{\frac{1}{2}}.$$

Il est alors possible de déterminer, dans le cas général, la structure topologique de ce point, en précisant les directions propres ainsi que la disposition des courbes intégrales dans son voisinage.

On donne ci-après un aspect de la solution complète du problème dans le cas important, fréquemment rencontré en pratique (surtout dans le cas des basses chutes), où les inégalités suivantes sont satisfaites :

$$\frac{P}{L} \ll \frac{\varphi f\lambda}{L'} \quad \text{et} \quad \frac{f}{L} \ll \frac{\varphi}{L'}.$$

Les résultats sont alors les suivants :

— les valeurs propres du système sont

$$S_1 = -A\omega, \qquad S_{2,3} = -B\omega \pm jC\Omega,$$

avec

$$\omega = 2g\left(\frac{H}{R}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\varphi f\lambda}{L'}, \qquad \Omega = \left(\frac{gf}{LF}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \Phi = \frac{fL'}{4gRH},$$

$$A = \varphi F\sin^4\alpha(\Phi f + \varphi F\sin^4\alpha)^{-1}, \qquad \frac{P}{R} = \cos^2\alpha, \qquad \frac{f^2\lambda}{R} = \sin^2\alpha,$$

$$B = \frac{f}{2L}(\Phi L + FL'\sin^2\alpha\cos^2\alpha)(\Phi f + \varphi F\sin^4\alpha)^{-1},$$

$$C^2 = (A\sin^2\alpha)^{-1} - \frac{FL}{\Phi L'}\frac{\varphi^2}{f^2}B^2\sin^4\alpha;$$

— la solution générale déterminant la cote relative des oscillations par rapport à la position de repos devient

$$z - z_0 = K_1 e^{-B\omega t}[\cos(\Omega t + \psi)] + K_2 e^{-A\omega t} \qquad (K_1,\ K_2,\ \psi,\ \text{constantes}).$$

On obtient donc des oscillations amorties, dont l'axe moyen est une courbe exponentielle définie par $K_2 e^{-A\omega t}$. Ce n'est que dans le cas où la constante de temps de cet axe moyen est très faible, qu'on a le droit de confondre la courbe exponentielle avec l'axe des temps. Cette dernière approximation revient alors à supposer que la troisième équation de base se réduit à

$$\lambda Q^2 = H + Z.$$

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) L. SIDERIADÈS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2466.

(2) L. SIDERIADÈS, *Revue S. F. M.*, n° 30, 1959, p. 29-41.

HYDRAULIQUE. — *Méthode graphique « oscillation en masse » pour l'étude du fonctionnement des réservoirs d'air.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Désiré Le Gourières**, transmise par M. Léopold Escande.

Cette méthode est générale et entièrement graphique. Elle permet de tenir compte des pertes de charge et s'applique à des réservoirs de formes quelconques.

Elle est basée sur l'équation des forces vives et sur l'emploi de la caractéristique G (V) du réservoir d'air.

Son utilisation suppose l'eau incompressible et le réseau de conduites indilatable sous l'effet des changements de pression.

Il en résulte que les points représentatifs d'une même canalisation se caractérisent, à un instant donné, dans le diagramme (débit, hauteur piézométrique) de la construction graphique par une même valeur du débit Q.

1. *Équation de base.* — Dans une conduite AB (sens de l'écoulement de A vers B) l'application du théorème des forces vives, à un instant $t$ quelconque, permet d'écrire :

$$\frac{\varpi}{g} L f W \, dW = \varpi f W \, dt (z_A - z_B) + p_A f W \, dt - p_B f W \, dt - \varpi P_W f W \, dt,$$

en désignant par :

L et $f$, la longueur et la section de la conduite;

$z_A$ et $z_B$, les cotes de A et de B par rapport à un plan de référence;

$p_A$ et $p_B$, la pression en ces mêmes points;

$P_W$, la perte de charge dans la conduite pour la vitesse W.

Soit, tous calculs faits, en considérant un intervalle de temps $\Delta t$ et en tenant compte du fait que le débit Q est égal à $f$W :

$$\Delta Q = \frac{gf}{L} \left[ \left( \frac{p_A}{\varpi} + z_A \right) - \left( \frac{p_B}{\varpi} + z_B \right) - P_W \right] \Delta t.$$

Cette relation indique que la quantité entre crochets

$$H = \left[ \left( \frac{p_A}{\varpi} + z_A \right) - \left( \frac{p_B}{\varpi} + z_B \right) - P_W \right]$$

que nous appellerons charge accélératrice détermine la valeur de $\Delta Q$.

Pour la précision du calcul, on adoptera pour valeur de H, la moyenne des charges accélératrices aux instants $t$ et $t + \Delta t$.

Dans ces conditions : $2H = H_t + H_{t+\Delta t}$.

En traçant sur un graphique (débit, hauteur piézométrique) une droite de pente $+ 2/(gf/L) \Delta t$, on obtient (*fig.* 1) pour une valeur d'ordonnée $\overline{OL}$ égale à $H_t + H_{t+\Delta t}$, l'accroissement de débit $\Delta Q$ correspondant et réciproquement.

Notons que $\overline{OL}$ s'exprime en fontion des hauteurs piézométriques en A et en B par l'égalité ci-après :

$$\overline{OL} = \left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - P_W\right]_t + \left[\left(\frac{p_A}{\varpi} + z_A\right) - \left(\frac{p_B}{\varpi} + z_B\right) - p_W\right]_{t+\Delta t}.$$

Comme les points de fonctionnement en A et en B sont caractérisés, à un instant donné, dans un diagramme (débit, hauteur piézométrique), l'expression précédente peut se mettre sous la forme vectorielle suivante :

(1) $$\overrightarrow{LO} = \overrightarrow{P}_{Wt} + \overrightarrow{P}_{Wt+\Delta t} + \overrightarrow{A_t B_t} + \overrightarrow{A_{t+\Delta t} B_{t+\Delta t}},$$

$P_{Wt}$ et $P_{Wt+\Delta t}$ étant des vecteurs toujours positifs et d'une longueur égale à la perte de charge aux instants $t$ et $t + \Delta t$.

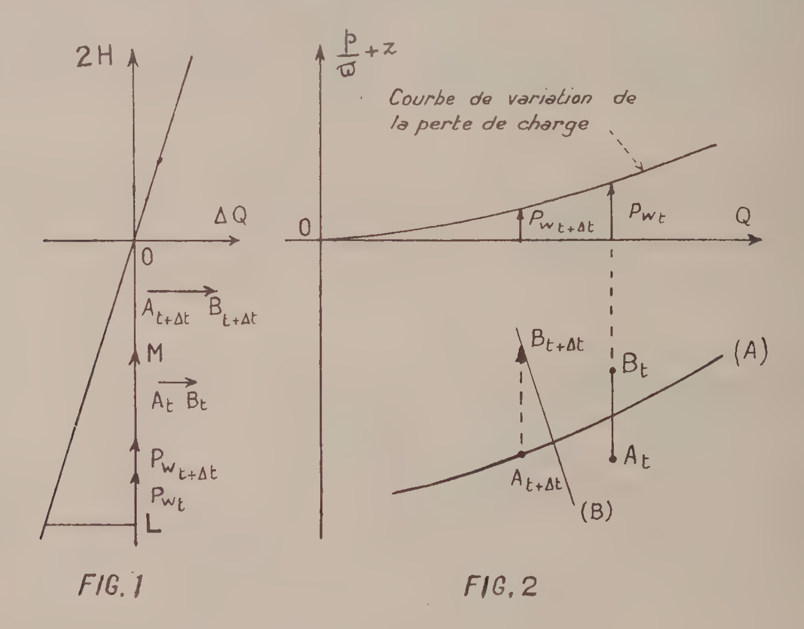



FIG. 1 FIG. 2

2. *Application de la relation ci-dessus à la détermination d'un lieu du point représentatif de l'extrémité d'une conduite à l'instant $t + \Delta t$*, connaissant, au même instant, un lieu du point représentatif de l'autre extrémité et les points de fonctionnement relatifs à ces deux sections, à l'instant $t$ précédent.

Soit un diagramme (débit, hauteur piézométrique) sur lequel ont été représentés les points de fonctionnement $A_t$ et $B_t$ supposés connus et la courbe de variation de la perte de charge. Désignons par (A) le lieu du point figuratif $A_{t+\Delta t}$ et par (B) le lieu du point de fonctionnement $B_{t+\Delta t}$ cherché.

Pour construire le lieu (B) du point $B_{t+\Delta t}$ à partir du lieu (A) et des points $A_t$ et $B_t$, nous allons appliquer la relation vectorielle précédente.

Supposons connu le point $A_{t+\Delta t}$. La différence des abscisses des points $A_t$ et $A_{t+\Delta t}$ donne immédiatement la valeur de $\Delta Q$ qui, reportée sur la figure 1, détermine la valeur de $2H$, c'est-à-dire de $\overrightarrow{LO}$.

En portant à partir de L la résultante géométrique des vecteurs équipollents à $\vec{P}_{Wt}$, $\vec{P}_{Wt+\Delta t}$ supposé, $\overrightarrow{A_tB_t}$, on obtient un certain vecteur $\overrightarrow{LM}$. D'après la relation (1), le vecteur $\overrightarrow{MO}$, différence du vecteur précédent et du vecteur $\overrightarrow{LO}$, est équipollent au vecteur $\overrightarrow{A_{t+\Delta t}B_{t+\Delta t}}$ supposé.

*Conclusion.* — Il suffit de porter sur la figure 2, à partir du point $A_{t+\Delta t}$ supposé, un vecteur équipollent au vecteur différence $\overrightarrow{MO}$ pour obtenir le point $B_{t+\Delta t}$ correspondant.

En recommençant pour d'autres points A du lieu (A), on obtient de nouveaux points $B_{t+\Delta t}$ et, en joignant ces derniers, le lieu (B).

*Observation.* — Si, au lieu de connaître le lieu (A), nous avions connu le lieu (B) la construction eut été sensiblement identique. L'expression vectorielle (1) reste en effet toujours vraie.

Seule différence dans le tracé de l'épure : on aurait porté à partir du point $B_{t+\Delta t}$ supposé connu, un vecteur opposé au vecteur précédent, c'est-à-dire équipollent au vecteur $\overrightarrow{OM}$.

L'extrémité de ce vecteur nous aurait fourni le point $A_{t+\Delta t}$ cherché. En recommençant la construction pour d'autres points B du lieu (B), on aurait obtenu le lieu (A).

*D'où la règle :* Pour obtenir un lieu du point aval connaissant, au même instant, un lieu du point amont, il faut porter à partir de ce dernier lieu des vecteurs équipollents aux vecteurs $\overrightarrow{MO}$.

Par contre, pour obtenir un lieu du point amont connaissant, au même instant, un lieu du point aval, il faut porter, à partir de cette dernière courbe, des vecteurs équipollents aux vecteurs $\overrightarrow{OM}$.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de la nébuleuse planétaire* IC II 1747 *et de son noyau.* Note (*) de Mlle **Marguerite Chopinet**, présentée par M. André Lallemand.

Étude des raies d'émission de la nébuleuse planétaire IC II 1747 et de son noyau sur des clichés obtenus avec la caméra électronique.

Un programme d'étude spectroscopique des nébuleuses planétaires et de leurs noyaux a été entrepris, depuis décembre 1959, à l'aide de la caméra électronique. Le dispositif instrumental utilisé a déjà été décrit (1) et une étude préliminaire de quelques clichés ainsi obtenus a été précédemment publiée (2). Ce travail a été poursuivi en considérant notamment les cas où le noyau était particulièrement mal connu. La présente Note concerne IC II 1747. Les résultats qu'elle contient proviennent de l'examen de huit clichés pris avec la caméra électronique avec des temps de pose de 30 mn au plus; ils ont été complétés, pour le domaine spectral $\lambda < 4340$ par deux clichés obtenus antérieurement par la méthode photographique ordinaire.

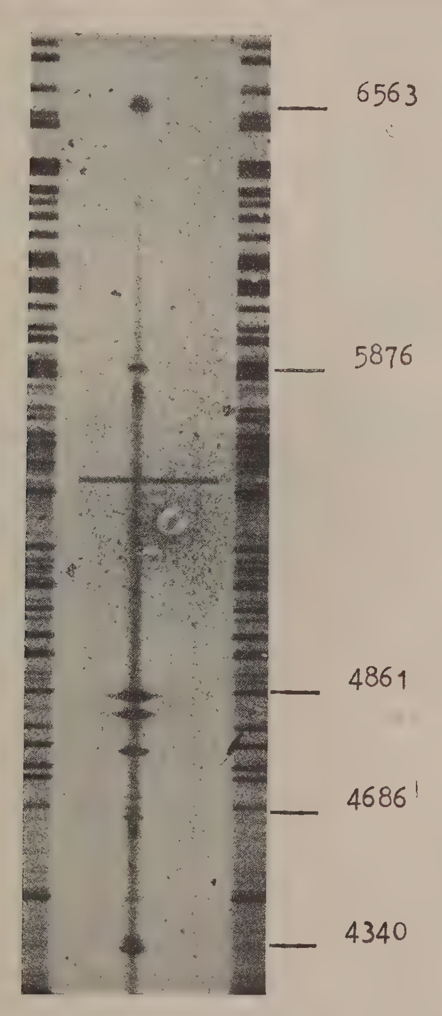
Wright (3) a observé, sur deux spectres sans fente de la nébuleuse, les raies [O II] 3 727, [Ne III] 3 968, $H_\delta$, $H_\gamma$, $H_\beta$, N 2, N 1; le spectre du noyau était constitué par un continuum faible auquel se superposait une large bande d'émission s'étendant de $\lambda$ 4 640 à $\lambda$ 4 700. Beals (4) a classé ce noyau WC 6. P. Swings et J. Swensson (5) ont décrit un spectre à fente; ils ont observé dans la nébuleuse : H 8 + He I, [O III] 4 363, He I 4 471, He II 4 686, [A IV] 4 711 et [A IV] 4 740. Leur cliché était perturbé par un léger spectre de la Lune et, sans doute de ce fait, ils n'ont pas observé la bande brillante trouvée par Wright.

Outre les raies observées antérieurement, les spectres obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence révèlent dans la nébuleuse les émissions suivantes :

de H : $H_\alpha$;
de He I : 4 921, 5 876, 6 678;
de [O I] : 6 300 (superposée à l'émission du ciel nocturne);
de [N II] : 6 548 et 6 584;
de [S II] : 4 069 (faible) et le doublet 6 717-6 731;
de [Cl III] : le doublet 5 518-5 538 très probable.

Quant au spectre du noyau, ses caractéristiques les plus frappantes sont de larges bandes d'émission. Tout d'abord, celle indiquée par Wright se résout nettement en deux composantes : l'une s'étendant à peu près de $\lambda$ 4 634 à $\lambda$ 4 662, l'autre d'intensité maximale en $\lambda$ 4 686 He II. Pour la première de ces composantes (émission purement nucléaire), il paraît logique de l'attribuer à une superposition de raies de C III (4 647-4 650)

et C IV (4 659). La présence de N III 4 634-4 641 paraît douteuse; elle ne peut être confirmée en recherchant les raies 4 097 et 4 103, trop proches ici de $H_{\delta}$ étant donné la dispersion. La composante 4 686 He II appartient à la fois à la nébuleuse : raie haute et relativement fine, et au noyau :




Spectre de la nébuleuse planétaire IC II 1747, pris avec la caméra électronique le 11 octobre 1961. Pose de 30 mn. Agrandissement × 17.

bande large. Une autre bande très intense et très large s'étend entre λ 5 778 et λ 5 836 environ. Elle doit être attribuée à C IV : 5 802-5 812 et peut-être à C III : 5 828.

D'autres raies assez larges sont présentes dans le spectre du noyau. Ce sont :

— pour He II : 4 541, 5 411;
— pour C II : 4 267;

— pour C III : 5 277, 5 696 (probable, mais très faible);
— pour C IV : 4 786 (probable, très faible);
— pour O V : 5 470, 5 592.

Si l'on peut, avec une certaine sécurité, classer ce noyau, parmi les étoiles WC, il est par contre difficile de lui attribuer une des sous-classes de la classification de Beals (6). L'intensité de la raie 5 696 est si faible que les valeurs des rapports 5 696/5 812 et 5 696/5 592, considérés par Beals, ne peuvent être évaluées : elles semblent ici très inférieures à celles données, même pour la première sous-classe : WC 6.

La nébuleuse IC II 1 747 est, en résumé, une nébulosité riche en [N II], dont le noyau est une étoile Wolf-Rayet montrant certainement les raies de He II, C IV, C III, O V et probablement pas celles de N III. Elle contraste totalement avec IC 3 568 dont le spectre nucléaire montre de l'azote, alors que [N II] est absent de la nébulosité (7).

(*) Séance du 27 novembre 1961.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803.
(3) *Publications Lick Observatory*, 13, 1918, part VI.
(4) *Publications Dom. Ap. Obs.*, 4, 1930, p. 271; 6, 1934, p. 93; 9, 1951, p. 1.
(5) *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 290.
(6) *Trans. I. A. U.*, 6, 1938, p. 252.
(7) *J. Obs.*, 41, 1958, p. 161.

*(Observatoires de Bordeaux et de Haute-Provence.)*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions électromagnétiques du champ de Yang et Mills*. Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit dans une formulation compatible l'interaction du champ de Yang et Mills avec le champ électromagnétique; elle n'est pas une interaction ni simplement minimale, ni complètement linéaire.

Si l'on veut faire de la conservation du spin isotopique une loi de caractère local dans l'espace-temps, Yang et Mills [1] ont montré qu'il faut introduire un champ $B^a_\lambda$ ayant certaines interactions bien définies avec les spins isotopiques. $B^a_\lambda$ se compose de trois champs vectoriels ($a = 1, 2, 3$; $\lambda = 1, 2, 3, 4$) qui forment également un vecteur dans l'espace isotopique; il a un spin 1 et un spin isotopique 1. Nous choisirons une représentation du champ $B^a_\lambda$, où les opérateurs du spin isotopique 1, $T^a$, peuvent s'exprimer par $T^{a,bc} = -i\varepsilon^{abc}$, $\varepsilon^{abc}$ étant le tenseur antisymétrique avec $\varepsilon^{123} = +1$. Par sa structure particulière vis-à-vis du groupe des rotations de l'espace isotopique [1], [2], le champ $B^a_\lambda$ est non-linéaire, et cette même structure exclut le terme de masse propre dans le lagrangien et les équations du champ. On considère que le champ $B^a_\lambda$ n'a pas de masse propre [3]. Récemment beaucoup d'auteurs ont commencé d'explorer la possibilité d'une théorie des interactions fortes basée sur l'invariance de jauge isotopique.

Deux composantes isotopiques du champ $B^a_\lambda$ sont électriquement chargées et la troisième neutre. L'opérateur de charge est $Q = e\,T^3$. L'invariance du champ vis-à-vis du groupe de jauge électromagnétique,

$$\delta B^a_\lambda = i\,e^{-1}\,\delta\omega(x)\,Q^{ab}B^b_\lambda = i\,\delta\omega(x)\,T^{3,ab}B^b_\lambda, \tag{1}$$

$\delta\omega(x)$ étant une phase infinitésimale et localement arbitraire, n'est assurée qu'en présence du champ électromagnétique $A_\lambda$ soumis à la transformation

$$\delta A_\lambda = e^{-1}\,\partial_\lambda\,\delta\omega(x). \tag{2}$$

Si l'on ne considérait que l'interaction électromagnétique dite minimale, l'équation du champ $B^a_\lambda$ devrait s'écrire

$$D_\rho H^a_{\lambda\rho} + \varepsilon^{abc}B^b_\rho H^c_{\lambda\rho} = 0, \tag{3}$$

où

$$H^a_{\lambda\rho} = D_\lambda B^a_\rho - D_\rho B^a_\lambda + \varepsilon^{abc}B^b_\lambda B^c_\rho,$$

et l'opération $D_\lambda$ sur un vecteur isotopique comme $B^a_\lambda$ est définie par

$$D_\lambda B^a_\rho \equiv \partial_\lambda B^a_\rho - iA_\lambda Q^{ab}B^b_\rho.$$

Mais on démontre que

$$\begin{cases} D_\lambda D_\rho H^a_{\lambda\rho} = -\dfrac{i}{2}F_{\lambda\rho}Q^{ab}H^b_{\lambda\rho} \neq 0, \qquad (F_{\lambda\rho} = \partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda), \\ D_\lambda(\varepsilon^{abc}B^b_\rho H^c_{\lambda\rho}) = 0. \end{cases} \tag{4}$$

L'équation (3) n'est donc pas une équation compatible. Cette situation se présente d'ailleurs dans tous les cas de masse propre nulle et de spin $\geq 1$.

Dans le cas d'un champ vectoriel linéaire de masse propre nulle, nous avons rencontré la même difficulté et nous avons trouvé les interactions électromagnétiques compatibles ([4]). Le problème est semblable dans le cas présent du champ $B_\lambda^a$. D'abord, le moment électromagnétique de ce champ est

$$M_{\lambda\rho} = iB_\lambda^a Q^{ab} B_\rho^b.$$

$M_{\lambda\rho}$ et $F_{\lambda\rho}$ sont invariants par la transformation de jauge (1)-(2); alors le lagrangien

$$L = -\frac{1}{4} H_{\lambda\rho}^a H_{\lambda\rho}^a - \alpha M_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} - \beta M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} F_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} \tag{5}$$

est un invariant vis-à-vis de la même transformation, $\alpha$ et $\beta$ étant deux constantes réelles. On démontre que les équations des champs déduites de ce lagrangien ne seront des équations compatibles que si $\alpha = 2\beta = 1/2$, puis, dans ce cas,

$$\Omega_\lambda^a \equiv D_\rho H_{\lambda\rho}^a + \varepsilon^{abc} B_\rho^b H_{\lambda\rho}^c + i(F_{\lambda\rho} + M_{\lambda\rho}) Q^{ab} B_\rho^b = 0, \tag{6}$$

$$\partial_\rho F_{\lambda\rho} = j_\lambda, \tag{7}$$

où

$$j_\lambda = iB_\rho^a Q^{ab} H_{\lambda\rho}^b - \partial_\rho M_{\lambda\rho}, \qquad \partial_\lambda j_\lambda = 0.$$

En effet, on montre que

$$D_\lambda \Omega_\lambda^a = 0, \tag{8}$$

ce qui justifie la compatibilité.

Si le champ $B_\lambda^a$ se comporte comme un vrai vecteur isotopique obéissant à une transformation linéaire et homogène vis-à-vis des rotations de l'espace isotopique même si celles-ci sont localement arbitraires [*cf.* ([2])], $B_\lambda^a$ ne sera plus le champ de Yang et Mills et il admettra un terme de masse propre. Le lagrangien général invariant par (1)-(2) s'écrira dans ce cas

$$L m = -\frac{1}{4} H_{\lambda\rho}^a H_{\lambda\rho}^a - \frac{m^2}{2} B_\lambda^a B_\lambda^a - \alpha M_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho} - \beta M_{\lambda\rho} M_{\lambda\rho} - \frac{1}{4} F_{\lambda\rho} F_{\lambda\rho}, \tag{9}$$

et les équations des champs seront

$$D_\rho H_{\lambda\rho}^a + \varepsilon^{abc} B_\rho^b H_{\lambda\rho}^c + m^2 B_\lambda^a + 2i(\alpha F_{\lambda\rho} + 2\beta M_{\lambda\rho}) Q^{ab} B_\rho^b = 0, \tag{10}$$

$$\partial_\rho F_{\lambda\rho} = j_\lambda, \tag{11}$$

où

$$j_\lambda = -iB_\rho^a Q^{ab} H_{\lambda\rho}^b - 2\alpha\, \partial_\rho M_{\lambda\rho}, \qquad \partial_\lambda j_\lambda = 0.$$

De l'équation (10), on tire la relation

$$D_\lambda B_\lambda^a = -im^{-2} \left[ \left( \alpha - \frac{1}{2} \right) F_{\lambda\rho} + (2\beta - \alpha) M_{\lambda\rho} \right] Q^{ab} H_{\lambda\rho}^b + 4im^{-2} (\beta - \alpha^2)\, \partial_\rho M_{\lambda\rho} Q^{ab} B_\lambda^b; \tag{12}$$

puis, si $\alpha = 2\beta = 1/2$,

$$D_\lambda B_\lambda = 0. \tag{13}$$

Dans le cas du champ de Yang et Mills ($m = 0$), la relation (13) peut également être posée, mais comme une condition supplémentaire nécessaire à l'élimination des composantes scalaires du champ $B^a_\lambda$.

Prenons $\alpha = 2\beta = 1/2$ même dans le cas $m \neq 0$. On aura

$$j_\lambda = j_{c\lambda} + 2\,\partial_\rho M_{\lambda\rho},$$
$$j_{c\lambda} = -\,i B^a_\rho Q^{ab} (D_\lambda B^b_\rho + \varepsilon^{bcd} B^c_\lambda B^d_\rho).$$

$j_{c\lambda}$ est le courant de convection dont le second terme provient de la non-linéarité du champ $B^a_\lambda$. Le courant de polarisation correspond à un moment du champ $B^a_\lambda$ égal à $2\,M_{\lambda\rho}$. Dans son système propre, un quantum de masse propre $m \neq 0$ a donc un moment magnétique égal à $e/m$, deux fois le magnéton usuel $e/2\,m$ [*cf.* ([4])].

*En conclusion*, d'une part, le principe de l'invariance de jauge seul ne détermine pas complètement l'interaction électromagnétique; d'autre part, l'interaction du champ de Yang et Mills avec le champ électromagnétique n'est pas simplement une interaction minimale. A côté de celle-ci, il y a encore une interaction du type champ-moment et une self-interaction du type moment-moment. Cette dernière engendre une seconde non-linéarité du champ de Yang et Mills en présence du champ électromagnétique. Les conséquences physiques de ces interactions non minimales sont à étudier.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) C. N. YANG et R. L. MILLS, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
([2]) R. UTIYAMA, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.
([3]) P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1113.
([4]) K.-H. TZOU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 289.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Deux années de comparaisons à distance d'étalons atomiques de fréquence.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

L'étalon à césium du C.N.E.T. (Bagneux) a été comparé journellement avec les étalons de plusieurs laboratoires étrangers au moyen d'émissions sur ondes myriamétriques. Les différences moyennes mensuelles peuvent, d'un laboratoire à l'autre, différer de quelques $10^{-10}$, mais restent pour chacun d'eux constantes à quelques $10^{-11}$ près.

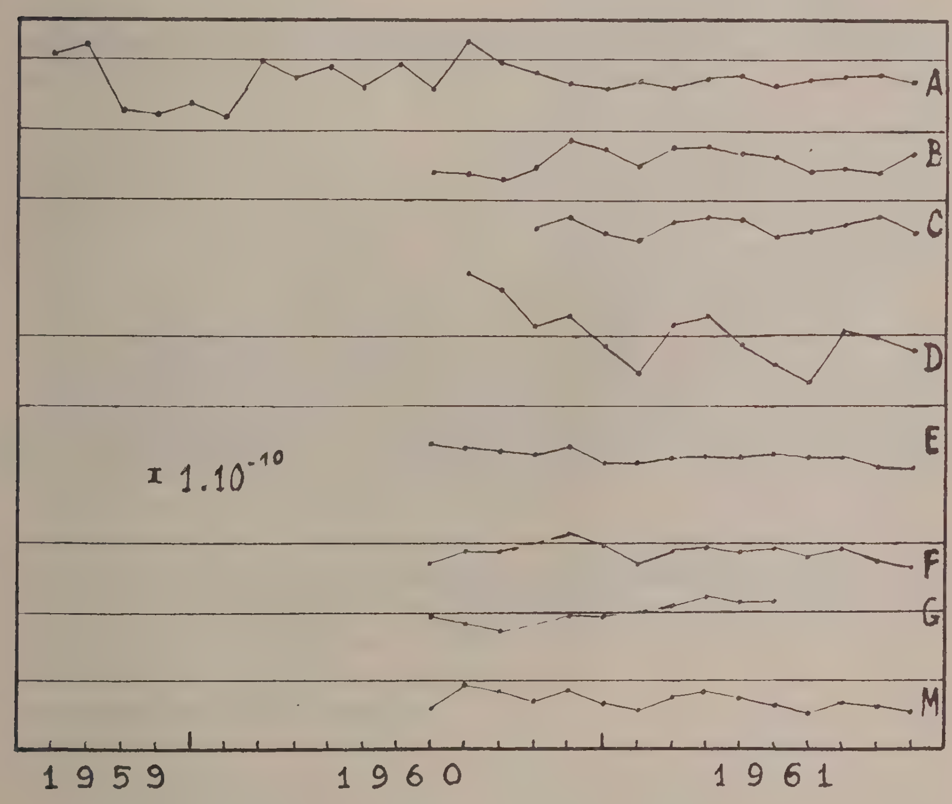
Une Note précédente [1] a rendu compte des premiers résultats de comparaison obtenus en 1959 entre notre étalon à jet atomique de césium (« atomichron » National Comp. Inc.) avec celui du National Physical Laboratory britannique. La comparaison à distance était obtenue par la mesure simultanée de l'émission de Rugby (GBR) sur 16 kHz.

Depuis lors, la comparaison a pu être étendue à d'autres étalons grâce à l'échange régulier des résultats de mesure, dont la plupart sont d'ailleurs publiés dans des revues scientifiques. La mise en service, au début de 1960, de l'émetteur de Panama (NBA) 18 kHz a permis d'effectuer des déterminations plus sûres, en utilisant la moyenne des comparaisons faites par l'intermédiaire des deux émissions. Rappelons que ces déterminations sont basées sur l'enregistrement permanent de la phase relative des ondes reçues par rapport à celle d'un des étalons à quartz de Bagneux, qui est comparé automatiquement deux fois par jour à l'atomichron.

La propagation introduit des variations très importantes dans la phase, comme nous l'avons montré précédemment [2]. En particulier la phase correspondant à la nuit est décalée par rapport à celle de jour, d'environ 10 μs pour Rugby et 70 μs pour Panama. De plus, au lever et au coucher du Soleil, se manifestent des phénomènes transitoires complexes. Les mesures sont donc effectuées en déterminant le glissement de la phase entre deux périodes calmes séparées par 24 h (en pratique de 15 h à 15 h T.U. conformément aux recommandations de l'Union Radioscientifique Internationale), ce qui fournit la différence moyenne des fréquences pendant cet intervalle. La sensibilité ainsi obtenue est de l'ordre de $10^{-11}$. Des estimations des erreurs expérimentales, y compris celles qu'introduisent les phénomènes de propagation, ont indiqué qu'elles sont du même ordre. Utilisant la méthode proposée par Wm. Markowitz, ces estimations se basaient sur les résultats obtenus dans les divers laboratoires, non plus sur les fréquences des deux émetteurs, mais sur la différence de ces fréquences, ce qui élimine pratiquement les autres facteurs.

Le graphique ci-contre montre l'évolution de la moyenne mensuelle des écarts constatés pour chacun des laboratoires et de leur moyenne générale. Les laboratoires sont, outre le National Physical Laboratory

(Teddington, Grande-Bretagne), le Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères (Neuchâtel), le National Bureau of Standards (Boulder, États-Unis), le National Research Council (Ottawa, Canada), le Cruft Laboratory (Cambridge, États-Unis), le Naval Observatory et le Naval Research Laboratory (Washington, États-Unis). Les trois derniers laboratoires utilisent des atomichrons semblables au nôtre; les autres emploient des




Moyennes mensuelles entre étalons atomiques.

A, C.N.E.T. — Nat. Ph. Lab.;
B, C.N.E.T. — Lab. Sui. Rec. Hor.;
C, C.N.E.T. — Nat. Bur. St.;
D, C.N.E.T. — Nat. Res. Cana.;
E, C.N.E.T. — Cruft. Lab.;
F, C.N.E.T. — Naval Obs.;
G, C.N.E.T. — Naval Lab.;
M, C.N.E.T. — moyenne.

résonateurs à jet de césium de leur construction. Pour ramener la valeur de la fréquence de notre atomichron dans l'échelle habituellement utilisée pour les comparaisons, nous avons appliqué la correction de $-74.10^{-10}$ déjà adoptée dans les expériences précédentes [1].

De l'examen du graphique se dégagent les principales constatations suivantes. D'une façon générale, les variations observées entre deux étalons, de mois en mois, restent faibles. De l'ordre de quelques $10^{-10}$ par rapport à une valeur moyenne, elles sont pour certains laboratoires seulement de quelques $10^{-11}$. Il semble que les résultats les moins dispersés correspondent aux étalons dont la comparaison au quart de mesure est faite régulièrement, comme au C. N. E. T., au moins une fois par jour. Par exemple, entre le C. N. E. T. et le Cruft Laboratory, au cours d'un intervalle de 14 mois, on peut mettre en évidence un glissement linéaire d'environ $1.10^{-11}$ par mois avec un écart quadratique moyen mensuel de $1.10^{-11}$. Cependant il existe entre les différents étalons des écarts systématiques atteignant environ $4.10^{-10}$ dans le cas C. N. E. T.-Cruft Laboratory, mais presque nuls dans les cas C. N. E. T.-Naval Laboratory et C. N. E. T.-Naval Observatory. De tels écarts montrent que les conditions d'emploi des étalons et les corrections à appliquer aux valeurs expérimentales doivent être étudiées avec soin.

Ces comparaisons ont trouvé leur application dans les déterminations horaires effectuées par l'Observatoire de Paris, en particulier pour les observations de M. André Danjon sur les inégalités de la rotation de la Terre ([3]). Elles servent également de base aux travaux du Comité Consultatif pour la Définition de la Seconde institué par le Comité International des Poids et Mesures.

(*) Séance du 27 novembre 1961.
(1) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2165.
(2) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.
(3) A. Danjon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2343.

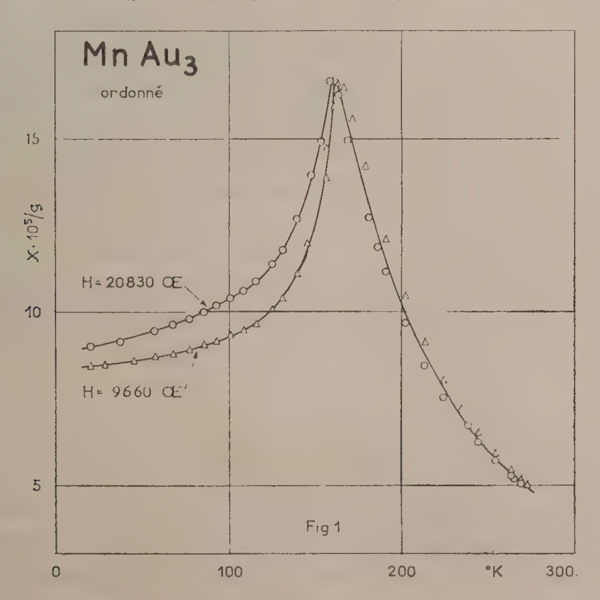
(*Centre National d'Etudes des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques de* $MnAu_3$. Note (*) de M. **André J. P. Meyer** et Mme **Marie-Jeanne Besnus**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On a mis en évidence la variation de la susceptibilité en fonction du champ de $MnAu_3$ ordonné qui est antiferromagnétique, et on a précisé les propriétés de la phase désordonnée ferromagnétique qui possède une aimantation spontanée faible à laquelle se superpose une forte aimantation paramagnétique.

Dans un travail antérieur l'un de nous [1], [2] avait montré que la phase ordonnée orthorhombique faces centrées [3] de $MnAu_3$ est antiferromagnétique avec un point de Néel $T_N$ à 145° K, et que la phase cubique à faces centrées désordonnée stable au-dessus de 625°C mais conservée par trempe, est ferromagnétique avec un point de Curie à 120° K. Nous avons précisé les propriétés de ces deux états grâce à un appareil de mesure amélioré.

Les mesures ont porté sur un ellipsoïde polycristallin taillé dans un culot d'environ 150 g obtenu par fusion H.F. sous atmosphère d'argon, d'or et de manganèse purs à 99,9 %, homogénéisé par recuit de 26 h à 900° C, puis recuit 204 h à 600°C afin de constituer la surstructure. L'état désordonné a été conservé par trempe dans l'eau à partir de 900°C. Les aimantations de cet échantillon ont été mesurées en fonction de H et T par la méthode d'extraction axiale. Toutes les mesures ont été faites sur l'ellipsoïde désaimanté par chauffe à température ambiante, puis refroidi dans un champ nul jusqu'à la température de mesure.



La figure 1 montre la variation de $\chi = \sigma/H$ en fonction de T pour $MnAu_3$ ordonné dans deux valeurs de H. Contrairement à nos premières mesures il apparaît que $\chi$ est fonction du champ au-dessous du point de Néel qui, pour cet échantillon, est à 160° K. A cette température on a

$$\chi_{T_N} = \chi_{\perp} = 16,7.10^{-5}/g$$

et à 20° K où $\chi_{\parallel}$ est négligeable, pour $H = 0$ (*fig.* 2) :

$$\chi_{\perp}^{0} \approx \chi_0 \approx 8,20.10^{-5} \approx 0,49\,\chi_{T_N},$$

bien différent de la valeur théorique $\chi_0 = 2\chi_{T_N}/3$.

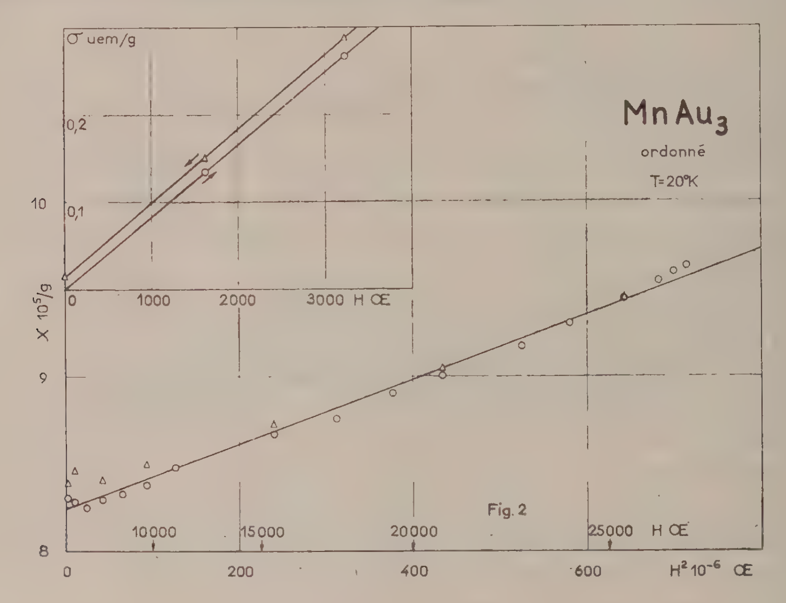


Fig. 2

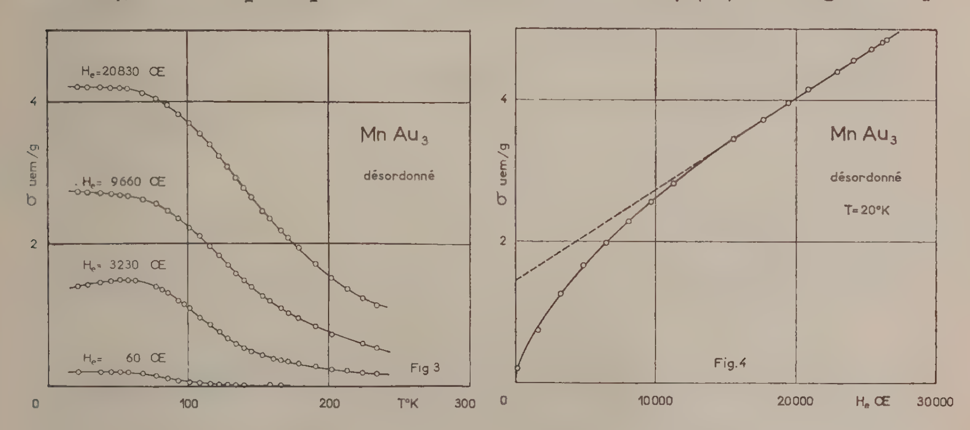
Nous avons précisé la variation de $\sigma$ et $\chi$ en fonction de H par des mesures à 20° K. Le petit graphique de la figure 2 qui montre une portion agrandie d'un cycle $\sigma = f(H)$ permet de reconnaître l'existence d'une aimantation rémanente $\sigma_r = 0,015$ u.é.m./g dans la partie descendante du cycle, et d'un champ coercitif $H_c \approx 200$ Œ. Sur le grand graphique de la figure 2 sont représentées les variations de $\chi = \sigma/H$ de la branche croissante et $\chi = (\sigma - \sigma_r)/H$ de la branche décroissante du cycle, en fonction de $H^2$. Il apparaît que dans les deux cas $\chi$ obéit de façon satisfaisante à la relation connue suivante, valable dans le cas d'un réseau orthorhombique [4], [5] :

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} + \frac{4}{5}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})\frac{H^2}{H_s^2} + \dots$$

A 20° K où $\chi_{\parallel} \approx 0$, on calcule pour $H_s$, champ seuil de rotation des porteurs de moment d'une direction $\parallel$ à une direction $\perp$ à H : $H_s \approx 71\,600$ Œ.

Au dessus de $T_N$, $MnAu_3$ ordonné présente un paramagnétisme de Curie-Weiss avec $\theta = 213°$K, $C_M = 2,67$ d'où se déduit un moment conventionnel de 4,62 $\mu_B$, nombres voisins de ceux obtenus antérieurement.

Les caractéristiques de la phase désordonnée sont représentées par les graphiques $\sigma = f(H)$ et $\sigma = f(T)$ (*fig.* 3 et 4). Cette phase possède une aimantation spontanée dont le point de Curie est voisin de 120° K, elle est donc bien ferromagnétique. Cependant elle se distingue des ferromagnétiques usuels, d'une part par la faiblesse de son aimantation spontanée $\sigma_{sp}$, d'autre part par sa loi de variation $\sigma = f(H)$. La figure 4 qui




concerne une mesure faite à 20°K montre qu'on peut représenter la variation de $\sigma$ en fonction de $H_e$ par une loi $\sigma = \sigma_{sp} + \chi H_e$ avec $\sigma_{sp} = 1{,}45$ u.é.m./g, et $\chi = 1{,}30.10^{-4}$/g. Ces propriétés rappellent celles observées sur $Fe_2O_3\alpha$. Au dessus de 625°C, la phase désordonnée montre un paramagnétisme usuel, avec, pour cet échantillon : $\theta = 160°$ K, $C_M = 2{,}51$ et un moment conventionnel de $4{,}49\ \mu_B$.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(1) A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2028.
(2) A. J. P. Meyer, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 430.
(3) D. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan.*, 15, 1960, p. 1030.
(4) T. Nagamiya, *Physica*, 22, 1956, p. 249.
(5) J. Van den Broek et C. J. Gorter, *Physica*, 26, 1960, p. 638.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la formation de l'arc électrique dans le vide poussé.* Note de M. **Max Goldman** et Mme **Alice Goldman** [1], présentée par M. Louis de Broglie.

La formation de l'arc électrique dans le vide poussé est expliquée par la propagation, jusqu'à la cathode, d'une vapeur métallique issue de l'anode par suite d'une volatilisation superficielle de celle-ci.

Différents auteurs [2], [3], [4], [6] ont émis l'hypothèse suivant laquelle l'amorçage d'un arc électrique dans le vide poussé ($10^{-6}$ mm Hg) se ferait par l'échauffement local de l'anode. Par ailleurs, W. P. Dyke et J. K. Trolan [3] ont montré l'influence de l'intensité du courant sur le retard de cet amorçage, celui-ci étant une fonction décroissante de l'intensité du courant.

Nous avons repris ces expériences et nous avons été ainsi conduits à donner des phénomènes l'interprétation suivante.

L'arc électrique ne peut être engendré que par un champ très intense. Sous l'effet de ce champ, un courant d'émission de champ prend naissance; il est limité par la charge d'espace et ne se distribue pas de façon homogène sur l'anode car les électrons se concentrent plus particulièrement sur les fines aspérités de la microstructure de sa surface. L'anode est échauffée localement et une volatilisation superficielle se produit. Initialement, la vapeur métallique quitte l'anode sans direction priviligiée; mais, par suite de sa température élevée et du champ électrique intense établi entre les électrodes, une partie de cette vapeur est ionisée puis attirée par la cathode. Nous pouvons admettre, en première approximation, que cette vapeur se propage à une vitesse constante, partageant l'espace interélectrodes en deux régions. En effet, la vapeur métallique qui se dirige vers la cathode constitue une colonne positive qui annule la charge d'espace et permet au courant de croître rapidement; tandis que, au-delà, dans la région qui s'étend entre le front de la vapeur et la cathode, le courant reste limité par la charge d'espace. En s'avançant, le front de la vapeur réduit progressivement cette deuxième région; lorsqu'il parvient à la cathode, l'arc électrique est formé. Le tube se comporte alors comme un tube à gaz.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons pu assimiler notre tube d'expérimentation à une diode cylindrique pour laquelle nous avons déterminé les fonctions caractéristiques de décharge.

La densité du courant qui règne dans une diode cylindrique est donnée par l'équation de Langmuir [5] :

$$j = k\frac{u^{\frac{3}{2}}}{r\beta^2}, \tag{1}$$

avec

$$k = 2\frac{\sqrt{2}}{9}\left(\frac{e}{m}\right)^{\frac{1}{2}},$$

en exprimant $j$ en ampères par centimètre; $u$, la tension interélectrodes, en volts; $r$, la distance interélectrodes, en centimètres.

Le paramètre $\beta$ dépend du rapport $r/r_c$ des rayons respectifs de l'anode (ou du front de vapeur anodique) et de la cathode; il peut être calculé par la série [5] :

$$\beta = \operatorname{Log}\frac{r}{r_c} - \frac{2}{5}\left(\operatorname{Log}\frac{r}{r_c}\right)^2 + \frac{11}{120}\left(\operatorname{Log}\frac{r}{r_c}\right)^3 - \frac{47}{3\,300}\left(\operatorname{Log}\frac{r}{r_c}\right)^4 + \ldots.$$

Dans le domaine de variation du rapport $r/r_c$ relatif à notre tube d'expérimentation, nous avons pu assimiler la courbe de variation de $\beta^2$ à une parabole d'équation

$$\beta^2 = a\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 + b\frac{r_c}{r} + c. \tag{2}$$

En désignant par $v$ la vitesse de propagation de la vapeur, supposée constante, et par $r_a$ le rayon de l'anode axiale, on peut poser $r = r_a + v\,t$. La relation (1) prend alors la forme

$$j = ku^{\frac{3}{2}}(r_a + vt)^{-1}\left[a\left(\frac{r_c}{r_a + vt}\right)^2 + b\frac{r_c}{r_a + vt} + c\right]^{-1}. \tag{3}$$

Si l'arc est inséré dans le circuit de décharge d'un condensateur de capacité C chargé à la tension $U_0$, on a par ailleurs

$$i = jS = -C\frac{du}{dt}, \tag{4}$$

S désignant la surface émissive.

L'élimination de $j$ entre les relations (3) et (4) permet de déterminer les expressions de la tension et du courant caractérisant l'arc électrique pendant sa période de formation :

$$u(t) = \frac{4C^2}{\left[\frac{2C}{U_0^{\frac{1}{2}}} - kS\left(m\operatorname{Log}\frac{t'-t}{t'} + n\operatorname{Log}\frac{t''-t}{t''}\right)\right]^2}, \tag{5}$$

$$i(t) = \frac{8kSC^3(r_a + vt)}{c(t-t')(t-t'')\left[\frac{2C}{U_0^{\frac{1}{2}}} - kS\left(m\operatorname{Log}\frac{t'-t}{t'} + n\operatorname{Log}\frac{t''-t}{t''}\right)\right]^3}, \tag{6}$$

$t'$, $t''$, $m$ et $n$ étant des paramètres indépendants du temps.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et les phénomènes que nous avons observés sont en accord avec la théorie proposée; leur exposé fera l'objet d'une publication ultérieure consacrée à la partie expérimentale de cette étude.

(1) Actuellement, au Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Ivry, C. N. R. S.

(2) L. Granberg, *J. Appl. Phys.*, 23, 1932, p. 518.

(3) W. P. Dyke et J. K. Trolan, *Phys. Rev.*, 89, n° 4, 1953, p. 799.

(4) E. C. Easton, F. B. Lucas et F. Creedy, *Electrical Engineering*, 53, 1934, p. 1454.

(5) Langmuir et Blogett, *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 347.

(6) W. Schaaffs, *Ergebnisse der Exak. Naturwiss.*, 28, 1955, p. 1.

(7) E. W. Webster, R. J. Van de Graaff et J. G. Trump, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 264.

INTERFÉROMÉTRIE. — *Interférométrie en présence de scintillations.* Note (*) de MM. **Émile-Jacques Blum** et **Michel Cagnet**, transmise par M. André Danjon.

Les mesures astronomiques du diamètre des étoiles par la méthode interférométrique due à Michelson [1] se heurtent en pratique à de graves difficultés causées par l'instabilité des chemins optiques dans l'atmosphère.

Il y a quelques années, H. Brown et R. Q. Twist [2] ont mis au point un procédé d'observation différent mais dont la sensibilité est faible.

Dans un article récent [3], l'un des auteurs signale l'intérêt que présente pour la connaissance des propriétés énergétiques d'une radiation électromagnétique l'étude de la fonction de corrélation, et note l'intérêt particulier de cette méthode en optique. C'est l'application de ce principe à une expérience d'interférométrie que nous avons mise en œuvre.

En régime permanent, une vibration lumineuse est caractérisée par son amplitude complexe instantanée $a_{(t)}$ fonction aléatoire stationnaire.

Faire une expérience d'interférence signifie faire la somme $A_{(t)}=a_{1(t)}+a_{2(t)}$, somme des amplitudes complexes qui donnent naissance aux interférences. En un point $C_1$ du champ de franges défini par la différence de phase $\varphi$ introduite par l'interféromètre lui-même, l'énergie moyenne est

$$\overline{A_1 A_1^\star}=\overline{a_1 a_1^\star}+\overline{a_2 a_2^\star}+2\,\mathrm{R}\left[\overline{a_1 a_2^\star e^{-j\varphi}}\right],$$

ce qui s'écrit, puisque $\varphi$ est indépendant du temps,

$$\overline{A_1 A_1^\star}=\overline{a_1 a_1^\star}+\overline{a_2 a_2^\star}+2\left|\overline{a_1 a_2^\star}\right|\cos(\theta+\varphi),$$

$\theta$, différence de phase introduite par des perturbations entre les deux ondes qui éclairent l'interféromètre au cours de leur cheminement dans le milieu extérieur à l'interféromètre.

Le contraste des franges est déterminé par le terme $\left|\overline{a_1 a_2^\star}\right|$.

En un point $C_2$ défini par la différence de phase $\varphi'=\varphi+\pi$ l'énergie moyenne est

$$\overline{A_2 A_2^\star}=\overline{a_1 a_1^\star}+\overline{a_2 a_2^\star}-2\left|a_1 a_2^\star\right|\cos(\varphi+\theta).$$

La différence $\alpha$ des signaux donnés par deux récepteurs identiques et linéaires placés en $C_1$ et $C_2$ est

$$\alpha=\overline{A_2 A_2^\star}-\overline{A_1 A_1^\star}=4\left|a_1 a_2^\star\right|\cos(\theta+\varphi).$$

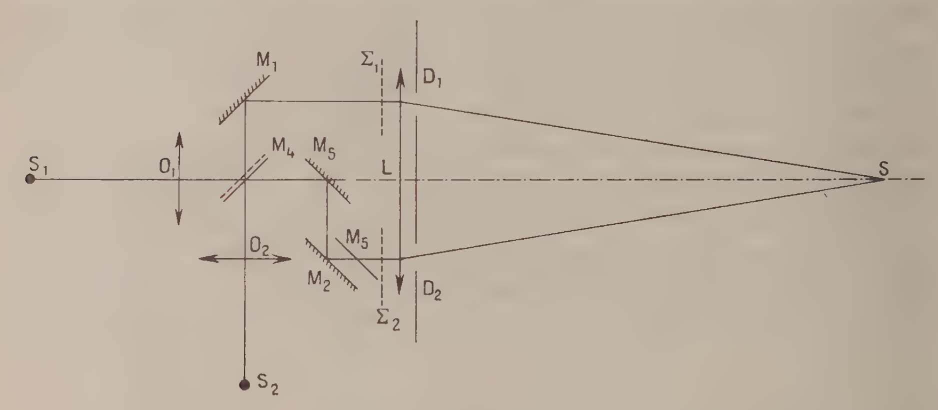
Une variation aléatoire du terme $(\theta+\varphi)$ est introduite par une perturbation extérieure à l'interféromètre (terme $\theta$) ou par une modulation en phase (terme $\varphi$). On engendre un signal qui évolue entre o et $\left|a_1 a_2^\star\right|$, module de la fonction de corrélation qui lie les amplitudes $a_1$ et $a_2$. Pour un

interféromètre éclairé par une source large, la fonction de corrélation transformée de Fourier de la répartition de l'énergie émise par la source, fixe le contraste du phénomène d'interférence.

Réciproquement, pour un interféromètre de caractéristiques géométriques données, la mesure de la fonction de corrélation permet d'obtenir le diamètre de la source.

Le dispositif expérimental étudié se compose d'un interféromètre dérivé du type utilisé par Michelson pour la mesure du diamètre des étoiles.

Une fente-source S est placée au foyer d'une lentille de grande focale L (20 m). Les portions d'onde plane $\Sigma_1$, $\Sigma_2$ transmises par les diaphragmes égaux $D_1$ et $D_2$ sont superposées après avoir suivi les chemins $D_1 M_1 M_4$ et $D_2 M_2 M_3 M_4$. Le champ d'interférences peut être observé en plaçant l'œil en $S_1$ ou $S_2$, images de S données par les objectifs $O_1$




et $O_2$. Ces deux champs interférentiels sont complémentaires si une différence de phase supplémentaire de $\pi$ est introduite à la réflexion sur la lame semi-métallisée $M_4$. L'interféromètre est réglé à la teinte plate et deux photomultiplicateurs sont placés en $S_1$ et $S_2$. La différence des courants fournis par les récepteurs est reçue sur un oscilloscope. Une perturbation extérieure : un courant d'air chaud par exemple ou une modulation de phase obtenue par déplacement de la compensatrice $M_5$ fait apparaître sur l'écran une courbe dont l'amplitude maximale est proportionnelle à $|a_1 a_2^*|$. Cette amplitude est fonction de la largeur de la fente S. Nous avons pu vérifier que l'amplitude de la courbe lue sur l'oscillographe s'annule lorsqu'on élargit la fente.

Les largeurs de fente obtenues expérimentalement vérifient très exactement les valeurs calculées même en présence de fluctuations qui rendent invisibles les franges.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) MICHELSON, *Phil. Mag.*, 1890.

(2) HANBURY BROWN and TWISS, *Phil. Mag.*, 1954.

(3) E. J. BLUM, *Ann. Astrophys.*, 22, n° 2, mars-avril 1959.

COUCHES MINCES. — *Variations des propriétés optiques des couches très minces de fer, en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a étudié, sous le vide et dans l'air, en fonction de la longueur d'onde, entre 4 000 et 7 000 Å, les variations des facteurs de réflexion et de transmission de couches très minces de fer déposées sur un support en quartz et l'on a montré que le facteur de réflexion côté support a une valeur indépendante de la longueur d'onde, pour une certaine épaisseur de la couche mince de fer.

On a récemment étudié [1], pour une radiation donnée, les variations des propriétés optiques des couches minces de fer en fonction de l'épaisseur de ces couches. On a montré tout l'intérêt qu'il y a à faire cette étude sous le vide même qui a servi à préparer les couches.

On se propose d'étudier ici les variations des propriétés optiques des couches très minces de fer en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

On dépose à cet effet simultanément, par évaporation thermique, sur un support en quartz, en utilisant un disque genre disque de Talbot, six couches très minces de fer dont les épaisseurs croissent en progression arithmétique. Le fer, spectroscopiquement pur, est fondu dans une nacelle, constituée par du fil de tungstène enroulé en forme de panier, et soigneusement isolée du métal à projeter par de la glucine [2].

On opère sous une vide de $5.10^{-6}$ Torr. L'appareillage et le montage optique utilisés, décrits dans un récent article [3], ont permis d'effectuer toutes les mesures dans un temps très court (deux heures). On évite ainsi une évolution des propriétés optiques d'autant plus gênante que la couche est plus mince [1].

On a mesuré les facteurs de réflexion côté air R, côté support R′, et le facteur de transmission T [4]. Les six couches étudiées avaient des épaisseurs massiques (déduites d'une pesée) qui *variaient* de 1,3 à 7,8 mμ. Sept radiations dont les longueurs d'onde s'étalaient régulièrement depuis 0,4 μ jusqu'à 0,7 μ, ont été utilisées pour les mesures.

Les figures 1, 2, et 3 résument les résultats obtenus.

Discussion. — *Étude faite sous le vide ayant servi à produire les couches minces.* — La figure 1 montre que le facteur de transmission, pour une couche donnée, augmente régulièrement en fonction de la longueur d'onde; par exemple pour la couche 5, T passe de 47,6 % pour $\lambda = 0,4\ \mu$ à 57,9 % pour $\lambda = 0,7\ \mu$. Le facteur de réflexion R (*fig.* 2) diminue régulièrement de la même façon. Pour la même zone 5, il varie de 20 % pour $\lambda = 0,4\ \mu$ à 14,9 % pour $\lambda = 0,7\ \mu$.

En ce qui concerne le facteur de réflexion côté support R′, la figure 3 montre quelques particularités intéressantes, R′ passe par un minimum pour une épaisseur déterminée. La valeur de cette épaisseur varie régu-

lièrement avec la longueur d'onde. Le minimum de R′ devient très faible pour les radiations de faible longueur d'onde (R′ = 0,4 % pour $\lambda$ = 0,4 $\mu$).

Pour une épaisseur $e_m$ = 4,5 m$\mu$, toutes les courbes relatives aux différentes radiations se coupent en un même point avec une précision remar-

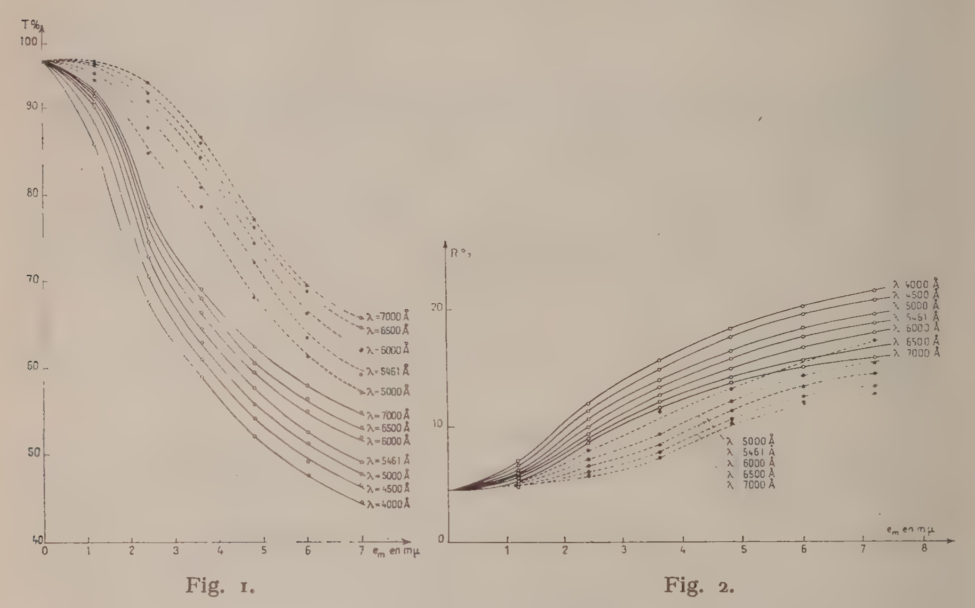



Fig. 1. — Mesure de T. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.
Fig. 2. — Mesure de R. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.

Les mesures à l'air relatives à $\lambda$ = 0,4 et 0,45 $\mu$ ne figurent pas afin de laisser aux graphiques toute leur clarté.

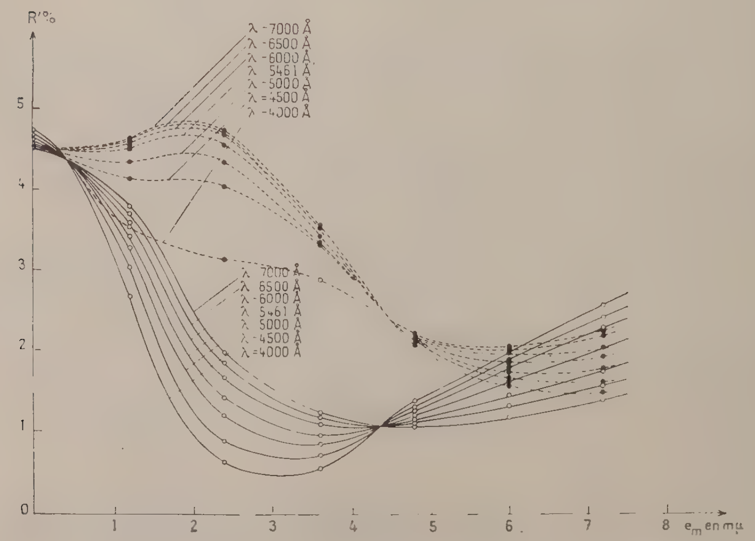



Fig. 3. — Mesure de R′. — Mesures sous vide. --- Mesures à l'air.

quable. R′ est ainsi indépendant de la longueur d'onde pour cette épaisseur. Plusieurs couches de fer réalisées dans les mêmes conditions ont confirmé ce résultat.

*Étude faite à l'air sec.* — Toutes les couches sont profondément altérées. Pour une même couche et une même longueur d'onde, R diminue et T augmente dans les mêmes proportions. En ce qui concerne R′, les minimums se déplacent vers les grandes épaisseurs comme il a été déjà montré [1]. Là encore, le fait le plus remarquable est que, pour la même épaisseur $e_m = 4{,}5$ mμ que précédemment, R′ est encore indépendant de la longueur d'onde.

Pour avoir une idée de la précision de nos mesures, on a utilisé un procédé mis au point par David [5]. Si l'on désigne par $n$ l'indice du support, $\nu$, $\chi$ et $d$ respectivement l'indice de réfraction, l'indice d'extinction et l'épaisseur de la couche mince, on a

$$\left.\begin{aligned} T &= \frac{4n}{(n+1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \\ R &= \frac{(n-1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2}{(n+1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \\ R' &= \frac{(n-1-2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2}{(n+1+2\nu\chi\eta)^2+(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)^2\eta^2} \end{aligned}\right\} \eta = 2\pi\frac{d}{\lambda}.$$

Ces équations, pour les variables $2\nu\chi\eta$ et $(\nu^2-\chi^2-\varepsilon_a)\eta$ représentent des équations de cercles ayant pour caractéristiques

| Mesures. | Centre. | Rayon. |
|---|---|---|
| T ............. | $-(n+1)$ | $\sqrt{\frac{4n}{T}}$ |
| R ............. | $\frac{2}{1-R}-(n+1)$ | $\sqrt{R}\,\frac{2}{1-R}$ |
| R′............. | $\frac{2n}{1-R'}-(n+1)$ | $\sqrt{R'}\,\frac{2n}{1-R'}$ |

On peut juger de la précision des mesures, par la précision avec laquelle les trois cercles se coupent en un même point. Or, pour les six lames étudiées, et pour toutes les radiations, les trois cercles se coupent en un même point avec une exactitude qui est souvent remarquable.

Conclusion. — On a montré que, pour une épaisseur massique $e_m$ voisine de 4,5 mμ, le facteur de réflexion côté support d'une couche mince de fer était indépendant de la longueur d'onde. Dans une prochaine publication, on donnera l'interprétation de ces résultats à la lumière de la théorie de David.

(*) Séance du 20 novembre 1961.
(1) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3794.
(2) Smith-Olsen-Cristenden, *Phys. Rev.*, 66, 1944, p. 357 A.
(3) G. Rasigni et R. Rivoira, *Revue d'Optique*, juillet 1961.
(4) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.
(5) E. David, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Conservation partielle de la cohérence au cours du cycle de pompage optique.* Note de M. **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La possibilité d'une conservation partielle de la cohérence au cours du cycle de pompage optique, établie théoriquement dans des communications antérieures, vient d'être confirmée expérimentalement dans le cas de l'isotope $^{199}Hg$.

L'état fondamental $6\,{}^1S_0\ F = 1/2$ de l'isotope $^{199}Hg$ a deux sous-niveaux Zeeman $\mu = \pm 1/2$. Par définition, la cohérence entre ces deux niveaux est l'élément non diagonal $\rho_{1/2\,-1/2}$ de la matrice densité représentant l'ensemble des atomes de la vapeur (ou encore l'aimantation transversale globale de cette vapeur).

La théorie quantique du pompage optique ([1]), ([2]) montre que la lumière de résonance utilisée dans toute expérience de pompage optique est une cause de relaxation transversale : elle détruit le module de la cohérence avec une constante de temps

$$(1) \qquad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T''_2} = \frac{A_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + A_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}}{2\,T_p} - \frac{1}{T_p}\,B^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}\,\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2}.$$

Les notations de cette formule ont été définies dans ([2]). $T_p$, temps moyen entre photons, est inversement proportionnel à l'intensité lumineuse.

$1/T'_2$ représente la disparition de cohérence pour l'état fondamental lors du passage dans l'état excité par absorption de photons. $1/T''_2$ représente la restitution de cohérence, partielle parce que $T''_2 > T'_2$ [Appendice II de ([2])], lors de la retombée dans l'état fondamental. C'est plus particulièrement ce second terme dont nous avons voulu vérifier l'existence. Il varie avec le champ magnétique à cause du facteur $\Gamma^2/[\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2]$. (Rappelons qu'une telle variation avec le champ n'existe pas pour les temps de relaxation longitudinaux associés à l'excitation optique.) L'effet du champ magnétique sur $1/T''_2$ a une explication physique analogue à celle qu'on peut donner de la dépolarisation magnétique de Hanle et de nombreux autres effets similaires ([3]) : Lorsqu'un ensemble d'atomes subit le cycle de pompage, le temps passé dans l'état excité vaut en moyenne $1/\Gamma$, mais il varie d'un atome à l'autre; il en résulte donc une dispersion des rotations Zeeman dans l'état excité, dont la conséquence est la suivante : Si $\omega_e \neq \omega_f$, et si, au départ, toutes les aimantations transversales des différents atomes sont dirigées suivant la même direction, elles vont se retrouver après le cycle de pompage dispersées suivant des directions formant un éventail; la nouvelle résultante sera par suite d'autant plus affaiblie que l'ouverture de l'éventail sera plus grande, c'est-à-dire que $\omega_e - \omega_f$ sera grand devant $\Gamma$.

La technique utilisée pour vérifier expérimentalement la formule (1) est la suivante : On effectue la résonance magnétique sur l'isotope $^{199}Hg$ pompé optiquement par un premier faisceau lumineux suivant la technique habituelle ([4]). On prépare ainsi un ensemble de spins pour lesquels la cohérence $\rho_{1/2-1/2}$ est non nulle. A un certain instant, on coupe simultanément le champ de radiofréquence et ce premier faisceau, qui n'interviennent donc plus par la suite et dont le rôle unique a été d'introduire au départ de la cohérence dans le système physique étudié; on observe ensuite comment cette cohérence s'amortit sous l'effet de la relaxation transversale provoquée par un deuxième faisceau lumineux et qui est décrite par le temps $T_2$ de la formule (1); à cette « relaxation optique », introduite délibérément, se superpose, sans aucune corrélation, la relaxation thermique habituelle décrite par le temps de relaxation transversal $\theta_2$, de sorte que l'amortissement global se fait avec une constante de temps $\tau_2$ telle que $1/\tau_2 = (1/\theta_2) + (1/T_2)$. $1/T_2$ étant proportionnel à l'intensité lumineuse I, la mesure de $1/\tau_2$ pour différentes valeurs de I permet d'atteindre $\theta_2$ et $T_2$.

Le deuxième faisceau lumineux est disposé perpendiculairement au champ statique $H_0$. La source lumineuse utilisée est, soit une lampe à $^{204}Hg$ si l'on veut exciter la composante hyperfine $F = 1/2 \leftrightarrow F = 1/2$, soit une lampe à $^{199}Hg$ filtrée par une cellule à $^{204}Hg$ si l'on veut exciter la composante $F = 1/2 \leftrightarrow F = 3/2$. La lumière issue de cette lampe, éventuellement polarisée parallèlement ($\pi$) ou perpendiculairement ($\sigma$) au champ $H_0$, traverse successivement la cellule de résonance, un analyseur circulaire, et est concentrée sur une cellule photoélectrique dont le courant mesure ainsi la partie circulaire droite (ou gauche) de la lumière transmise par la cellule de résonance. Ce courant comporte une partie modulée à la fréquence $\omega/2\pi$ du champ de radiofréquence ([5]), composante qu'on amplifie sélectivement. On peut montrer ([2]) que l'amplitude de cette modulation constitue un signal directement proportionnel au module de la cohérence. Le rôle du deuxième faisceau est donc double : créer une relaxation transversale associée à une excitation optique de longueur d'onde et de polarisation déterminée; fournir un signal proportionnel à la cohérence, ce qui permet d'en observer l'amortissement sur un oscillographe une fois qu'on a coupé la radiofréquence et le premier faisceau lumineux.

Nous avons étudié la variation de $1/T_2$ avec le champ magnétique ($\omega_f$) pour chacune des deux composantes hyperfines et pour diverses polarisations. L'accord avec la théorie est bon : Nous avons dessiné sur les figures 1 et 2 les courbes calculées à partir de la formule (1); les points sont les points expérimentaux. Les nombres inscrits sur l'axe des ordonnées sont les rapports entre les valeurs de $1/T_2$ en champ nul et en champ fort. Ces rapports dépendent de $A_{1/2\,1/2}$, $A_{1/2-1/2}$, $B^{1/2\ \ 1/2}_{1/2\ \ 1/2}$, donc de la polarisation, et sont bien vérifiés expérimentalement. Remarquons que la valeur

de $1/T_2$ en champ nul est une valeur extrapolée à cause de la condition de validité de la théorie $\omega_f \gg 1/T_p$. Tous les points expérimentaux satisfont à cette condition.

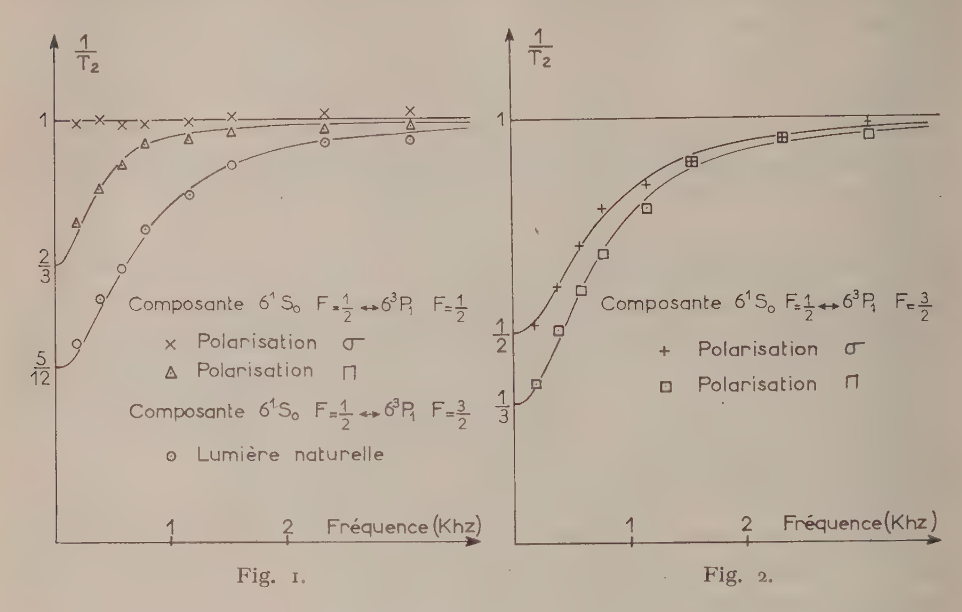



Fig. 1. Fig. 2.

La théorie prévoit également un effet du cycle de pompage sur l'argument de la cohérence. Cet effet se traduit par un couplage entre les pulsations Zeeman de l'état fondamental et de l'état excité sous l'influence de transitions réelles de résonance optique. Le déplacement correspondant de la raie de résonance magnétique vient d'être observé expérimentalement et fera l'objet d'une publication ultérieure.


(1) J.-P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 93 et 255.

(2) J.-P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 329 et 443.

(3) J. Brossel, *Quantum Electronics Conference* (II), Columbia University Press (sous presse).

(4) B. Cagnac et J. Brossel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77.

(5) H. G. Dehmelt, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1924; W. E. Bell et A. L. Bloom, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1559.


(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.*)

FLUORESCENCE MOLÉCULAIRE. — *Étude des transferts d'activation entre molécules de colorants fluorescents en solution solide dans le plexiglass.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Laffitte**, Mme **Nicole Macé** et M. **Christian Pujols**, transmise par M. Auguste Rousset.

Des mesures de la polarisation de la fluorescence de quelques colorants (fluorescéine, rhodamine B, orangé d'acridine, trypaflavine et jaune d'acridine) [1], [2] avaient montré, entre autres choses, que le taux de polarisation diminuait en règle générale quand la concentration augmentait. On explique cette dépolarisation par concentration par des transferts d'activation entre molécules excitées et molécules neutres; ces transferts dépendent de la durée de vie des molécules à l'état excité et de la distance entre molécules, donc de la concentration.

D'autre part, il ressortait de cette étude que les transferts entre molécules semblables dépendaient du recouvrement des spectres d'absorption et de fluorescence. On explique ainsi le rôle du solvant sur les transferts : par interaction avec le solvant, les états électroniques du soluté sont déformés et il peut en résulter une variation de la partie commune aux deux spectres.

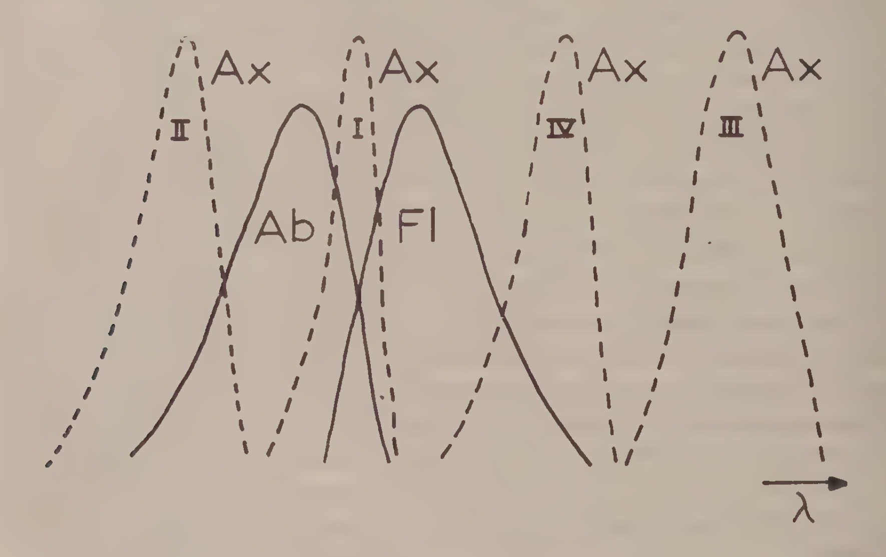
Au cours de nouvelles mesures sur la polarisation de la fluorescence des colorants en solution rigide dans le plexiglass, nous avons augmenté la longueur d'onde excitatrice, et nous avons observé d'une part la disparition d'une partie des courtes longueurs d'onde du spectre de fluorescence, c'est-à-dire de la partie commune de ce spectre avec le spectre d'absorption, et d'autre part la disparition de la dépolarisation par concentration. Nous en avons conclu qu'une condition nécessaire pour observer des transferts était que la molécule émette des radiations qu'elle est capable d'absorber.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait des mesures du taux de polarisation [3] en ajoutant au corps fluorescent un colorant auxiliaire, en général non fluorescent. Dans la figure 1 nous avons schématiquement fixé la position de la bande d'absorption A$x$ du colorant auxiliaire par rapport à la position de la première bande d'absorption A$b$ et de la bande de fluorescence F$l$ du colorant fluorescent. Ces mesures se rapportaient à des mélanges où la concentration en corps fluorescent atteignait $10^{-3}$ g/cm$^3$, concentration pour laquelle des transferts importants se produisent pour le colorant fluorescent pur. On peut alors distinguer quatre cas :

Cas I : *Le colorant auxiliaire absorbe totalement la partie commune aux bandes* A$b$ *et* F$l$ *du colorant fluorescent.* — Nous avons pu réaliser ce cas avec les deux mélanges suivants : rhodamine B-thymol sulfone phtaléine et orangé d'acridine-crésol sulfone phtaléine. On n'observe aucune dépolarisation par concentration puisqu'on retrouve la même polarisation

fondamentale, $p_0 = 0,5$, qu'avec le colorant fluorescent pur sous une très faible concentration qui exclut les transferts. Dans nos mélanges, c'est le colorant auxiliaire et non le colorant fluorescent qui absorbe les radiations de la partie commune aux spectres A*b* et F*l*, ce qui entraîne la disparition des transferts.

Cas II : *Le maximum d'absorption* A*x* *du colorant auxiliaire est situé dans la région des courtes longueurs d'onde du spectre* A*b*. — C'est le cas du mélange rhodamine B-orangé II. Le taux de polarisation est le même que celui mesuré sur l'échantillon de rhodamine pure à la même concentration ($p_0 = 0,30$ autour de 595 mμ dans le spectre d'émission, pour une excitation par 530 mμ). Le colorant auxiliaire n'a donc aucune influence sur les transferts : *on peut en conclure que ceux-ci ne se produisent pas par l'intermédiaire des niveaux vibrationnels élevés de l'état fluorescent.*




Cas III : *La bande d'absorption* A*x* *du colorant auxiliaire est au-delà de la bande* F*l*. — Le corps fluorescent est ici l'anthracène (A*b* est dans le proche ultraviolet et F*l* est dans le bleu). Le colorant auxiliaire est le bleu indigo : la bande A*x* est dans le rouge orangé.

Comme dans le cas II, les mesures de polarisation montrent que le colorant auxiliaire n'a pas modifié les transferts entre molécules d'anthracène. On peut donc en conclure qu'il n'y a pas de transfert des molécules excitées de l'anthracène vers les molécules de bleu indigo de niveaux énergétiques plus bas.

Cas IV : *Le colorant auxiliaire absorbe une partie des grandes longueurs d'onde de la bande* F*l*. — C'est le cas du mélange orangé d'acridine-vert malachite ([4]). L'augmentation du taux de polarisation de la fluorescence de l'orangé d'acridine s'explique par une diminution des transferts entre molécules d'orangé d'acridine excitées et neutres. Par contre, on doit prévoir

des transferts entre molécules de natures différentes, facilités par l'existence d'états vibroniques de même énergie dans l'orangé d'acridine et le vert malachite.

Nous avons ainsi prouvé par des mesures de polarisation que les transferts d'énergie entre molécules excitées et neutres ne sont pas modifiés pas l'adjonction du colorant auxiliaire dans les cas II et III, qu'ils sont totalement supprimés dans le cas I, et enfin fortement diminués dans le cas IV où vraisemblablement se produisent des transferts entre molécules différentes. Ces expériences prouvent qu'il y a transfert s'il existe des régions communes aux spectres d'absorption et de fluorescence. Cette nécessité, déjà prévue par F. Perrin (5), s'accorde avec une hypothèse de transferts par réabsorption de photons émis.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Mlle E. Laffitte et C. Pujols, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1008.

(2) C. Pujols, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, juin 1960.

(3) Mme N. Macé, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, juin 1961.

(4) Grâce à l'emploi d'un spectrographe, la faible fluorescence du vert malachite n'est pas gênante dans les mesures sur la fluorescence jaune de l'orangé d'acridine.

(5) F. Perrin, *Act. Phys. Pol.*, 5, 1936, p. 334.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Mesure de la durée de vie du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium par la méthode de résonance magnétique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Jean Butaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode de résonance magnétique a déjà été appliquée à la mesure de la durée de vie de nombreux niveaux atomiques excités [1]. Nous l'avons appliquée au cas du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium, dont la durée de vie assez longue (plus de 2 μs) n'avait encore été mesurée que par des méthodes purement optiques [2]. Il était intéressant, d'autre part, d'étudier dans un cas analogue à celui du mercure, mais avec une durée de vie nettement plus longue, les effets de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique sur la variation de la « durée de cohérence » $T_e$.

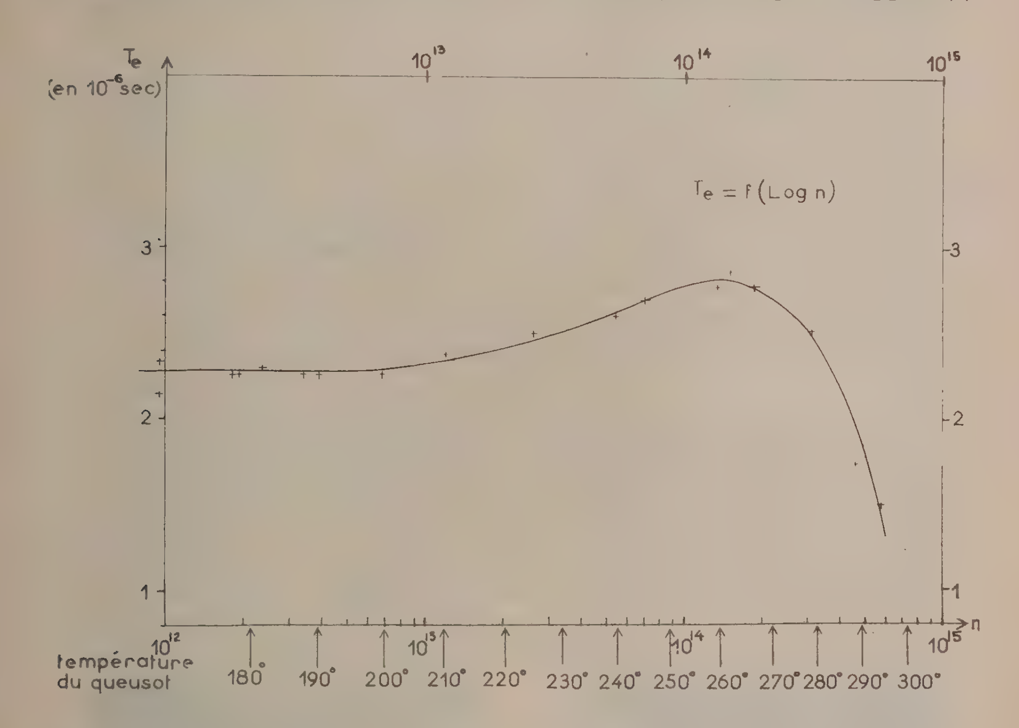
*Appareillage.* — Le cadmium est distillé sous vide poussé dans une cellule cubique en quartz fondu, scellée une fois pour toutes. La cellule contient un « getter » au titane pour éviter tout dégazage des parois. Elle est chauffée électriquement au moyen de résistances chauffantes en « Thermocoax » Philips (le courant passant dans un sens dans le conducteur central et dans l'autre sens dans la gaine extérieure, le champ magnétique créé est très faible; il ne cause aucun élargissement de la raie de résonance magnétique). La fréquence de résonance utilisée est de 14,448 MHz. La puissance de l'émetteur est de l'ordre de 1 W, ce qui est très suffisant pour saturer les raies de résonance magnétique, étant donné la valeur élevée de la durée de vie. L'excitation par la raie de résonance 3 261 Å ($5\,^1S_0 — 5\,^3P_1$) est fournie par une lampe à cadmium OSA. Toute l'optique est en quartz. Nous utilisons des polariseurs pour ultraviolet de fabrication allemande (Polarex Käsemann W 78).

*Résultats* [3]. — Les courbes de résonance magnétique obtenues pour les isotopes pairs du cadmium satisfont bien à la formule de Majorana-Brossel [4]. La durée de vie que nous déduisons de la largeur limite des réseaux tracés à basse pression de vapeur de cadmium (correspondant à une densité d'atomes $n \sim 10^{12}$ atomes/cm$^3$) est $\tau = 2{,}25.10^{-6}$ s. Nous pensons que la largeur limite des raies est mesurée avec une précision de 2 à 3 %. La valeur de $\tau$ ainsi obtenue n'est pas corrigée des effets d'élargissement dus au temps de passage des atomes dans la zone d'observation (volume de l'ordre de 1 cm$^3$).

Lorsque le nombre $n$ d'atomes de cadmium par centimètre cube augmente, la diffusion multiple intervient et les courbes de résonance magnétique s'affinent; « la durée de cohérence » $T_e$ augmente et ses variations en fonction de $n$ sont représentées par la courbe de la figure ci-contre. L'affinement prévu est beaucoup moins important, pour un même accroissement relatif de la densité d'atomes, que dans le cas du mercure. La durée de vie $\tau$ du niveau de résonance étant longue, le coefficient d'absorption

de la vapeur pour les photons de résonance est relativement faible, et l'emprisonnement du rayonnement moins important; c'est effectivement ce que nous avons observé. La « durée de cohérence » la plus longue que nous ayons mesurée est de $2,87.10^{-6}$ s, supérieure de 28 % à la durée de vie réelle.

Il est difficile de prévoir théoriquement, comme dans le cas du mercure, la variation de $T_e$ avec $n$; le cadmium comprend, en effet, un certain nombre d'isotopes pairs sans spin nucléaire et la structure hyperfine de la raie 3 261 Å est du même ordre de grandeur que sa largeur Döppler ([5]).




Nous excitons la résonance du cadmium naturel par une source à cadmium naturel et les résultats dans ces conditions ne peuvent être que qualitatifs.

Si $n$ dépasse $10^{14}$ atomes/cm³, les raies de résonance magnétique s'élargissent à nouveau. Si l'on attribue cet élargissement à des collisions entre atomes de cadmium, on peut en déduire un ordre de grandeur de la section de choc $\sigma^2$ correspondante ([6]). Mais, il est difficile d'extrapoler la partie montante de la courbe donnant $T_e$ en fonction de $n$; d'autre part, la lumière de résonance optique est très dépolarisée et les mesures de $T_e$ sont peu précises quand $n$ est élevé. Le résultat obtenu pour $\sigma^2$ dépend fortement de la valeur de $n$ pour laquelle la mesure est faite. Des mesures de ce type ne semblent donc pas devoir permettre une détermination de $\sigma^2$ à mieux qu'un facteur 3 ou 4 près. Nous pensons que l'ordre de grandeur de $\sigma^2$ est de 40 Å².

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) G. W. Series, *Reports on Progress in Physics*, 22, 1959, p. 280.

(2) Mitchell et Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, p. 147.

(3) J. Butaux, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, octobre 1961.

(4) J. Brossel, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622. J. P. Barrat, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633, 657.

(5) P. Brix et A. Steudel, *Z. Phys.*, 128, 1950, p. 260.

(6) Mitchell et Zemansky, *Ibid.*, p. 155.

(*Faculté des Sciences de Caen, Laboratoire d'Optique.*)

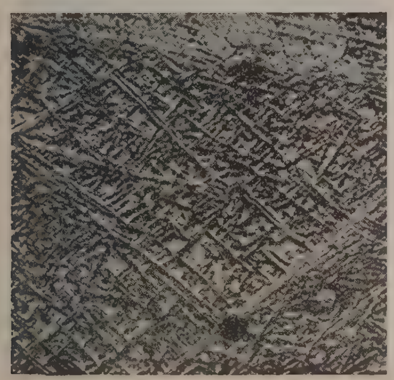
PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Aspect micrographique de ferrites soumises à une onde de choc de pression supérieure à* 130 kb. Note (*) de M. **Jean Jacquesson**, présentée par M. Jean Wyart.

On doit associer à une onde de choc créant dans une ferrite une pression supérieure à 130 kb, un aspect micrographique de cette ferrite caractérisé par une texture micro-aiguillée. Cette texture apparaît continue dans les ferrites aptes à la transformation $\alpha \to \gamma$ à la pression ambiante. Pour les autres, on obtient une structure d'aspect similaire, mais d'une manière discontinue et très localisée. Dans les deux cas, ces structures se différencient des macles de choc classiques.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] à laquelle on se reportera que des ferrites différemment alliées, lorsqu'elles ont été soumises à un explosif assez puissant, présentent ou non selon leur aptitude au changement de phase $\alpha \to \gamma$ à la pression ambiante, une « zone » définie, près du choc, de caractère particulier. Cette zone apparaît liée à une transformation induite dans le fer $\alpha$ par les ondes de choc supérieures à 130 kb.

Les échantillons ayant servi à cette étude [1] ont été observés micrographiquement ainsi, en outre, qu'un fer électrolytique (C : $18.10^{-6}$, O : $30.10^{-6}$) et un fer doux commercial trempé à 680° immédiatement avant choc. De ces observations il ressort que :

1° *Dans les métaux présentant un effet de zone*, celle-ci est caractérisée par une texture de dureté élevée, enchevêtrement de petites aiguilles présentant quelques directions préférentielles, variables d'un grain à l'autre, mais souvent voisines de 45° de la direction de propagation du choc (*fig.* 1 et 2). Cette structure est stable (aspect et dureté) jusqu'à 500°C dans le fer Armco, température où la recristallisation est très rapide, beaucoup plus que pour un fer Armco écroui au maximum par laminage.



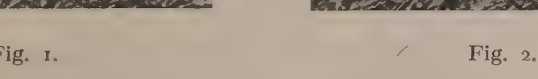


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer Armco, 3 mm du choc (zone) HV 240. Nital (G × 750).
Fig. 2. — Fer électrolytique, 3 mm du choc (zone). HV 180. Nital (G × 1100).

2° Ces aiguilles se différencient des macles de choc classiques (bandes de Neumann) :

*a.* dans une ferrite saturée en carbone (Armco recuit), de telles macles sont particulièrement visibles en dehors de la « zone », dans une ferrite sursaturée par trempe on n'en observe, par contre, aucune à cet endroit;

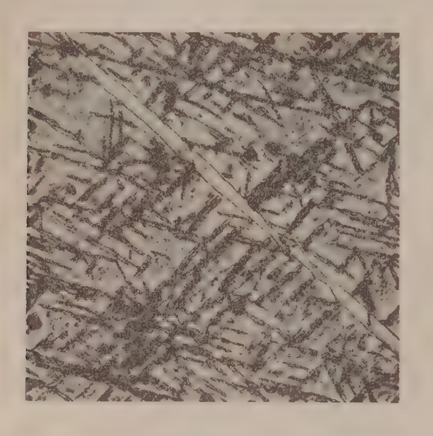


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Fer électrolytique. Frontière de zone. Nital (G × 225).

Fig. 4. — Fer chrome (Z 2 C 26) 3 mm du choc. HV 305. Eau rég. glyc. (G × 1000).

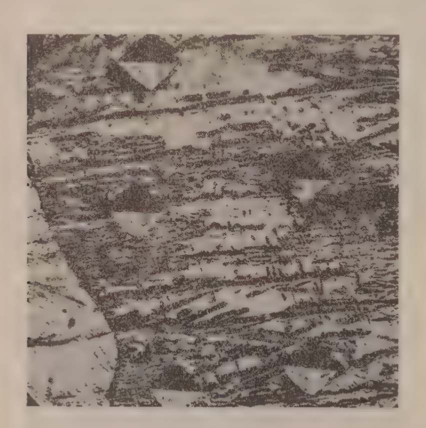


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5. — Ferroaluminium (4 A 18). Microdureté sous 100 g à 15 mm du choc. HV 220 à 290. Nital (G × 500).

Fig. 6. — Ferroaluminium (4 A 18) à 14 mm du choc. Nital (G × 500).

dans les deux cas, néanmoins, l'effet de « zone » dû à la structure microaiguillée est identique (bien que l'aspect des aiguilles puisse légèrement différer);

*b.* dans le fer électrolytique, les macles de Neumann n'apparaissent qu'au voisinage de la frontière de « zone » et elles se distinguent très nettement des microaiguilles par leurs dimensions, leur aspect et leur direc-

tion (*fig.* 3). Plus près du choc, où la texture est plus fine (*fig.* 2), on discerne encore des formes de macles de Neumann, mais plus ou moins décomposées en microaiguilles dont l'orientation est parfois différente de celles des aiguilles de la matrice. Ceci tend à faire penser que la genèse des macles est antérieure à celle des microaiguilles.

3° *Les métaux ne présentant pas d'effet de zone* (Z 2 C 26 et 4 A 18) montrent néanmoins une texture assez similaire (*fig.* 4), mais par plages. Ces plages se localisent à un grain ou une partie de grain (*fig.* 5) notamment à certaines macles dont l'antériorité semble ici établie (*fig.* 6). La fréquence des plages décroît régulièrement avec la distance au choc.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. JACQUESSON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2058.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, E.N.S.M.A., Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Représentation mathématique des propriétés liées à la distorsion dans un corps écroui.* Note (*) de M. **Pierre Averbuch**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude d'un certain nombre de propriétés d'un corps écroui se ramène à la mesure de moyennes sur la distribution des déformations dans l'échantillon. On montre que cette distribution peut être caractérisée par deux grandeurs, l'une se rapportant aux déformations hydrostatiques, la seconde aux cisaillements. Dans le cas de dislocations, l'effet de la seconde est déterminant.

Nous proposons un formalisme qui peut être appliqué à l'étude de toutes les propriétés dépendant du tenseur distorsion local, par exemple élargissement des raies de diffraction de rayons X, énergie d'écrouissage, élargissement quadrupolaire [1], [2], [3].

Nous commençons par négliger la symétrie cristalline cubique et raisonnons uniquement sur des corps isotropes. Un corps écroui est représenté par un champ de déformation, c'est-à-dire par un champ d'un tenseur symétrique du second ordre. Ce champ présente des singularités analytiques que sont les dislocations par exemple et dont nous négligeons le volume. Les propriétés auxquelles nous nous intéressons sont définies par des moyennes du type $\overline{A_{ij}A_{i'j'}}$ où $A_{ij}$ sont les composantes du tenseur de déformation.

En posant

$$\delta = A_{xx} + A_{yy} + A_{zz},$$

$$A_{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4}(A_{xx} - A_{yy} \pm 2iA_{xy}),$$

$$A_{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2}(A_{xz} \pm iA_{xy}),$$

$$A_0 = \frac{1}{2}(-A_{xx} - A_{yy} + 2A_{zz}),$$

nous nous ramenons aux calculs des valeurs moyennes :

$$\overline{\delta^2}, \quad \overline{\delta A_m}, \quad \overline{A^*_{m'} A_m}.$$

Ces valeurs moyennes devant être invariantes par rotation, il résulte du théorème de Schur sur les matrices commutant avec les représentations d'un groupe qu'on a

$$\overline{\delta^2} = \sigma_1^2,$$

$$\overline{\delta A_m} = 0,$$

$$\overline{A^*_{m'} A_m} = \frac{1}{5}\delta_{mm'}\sigma_2^2.$$

La densité d'énergie élastique W est égale à

$$W = \frac{1}{2}(\lambda A_{kk}\delta_{ij} + 2\mu A_{ij}) A_{ij},$$

où $\lambda$ et $\mu$ sont les coefficients de Lamé.

L'analyse de Fourier, des formes de raies de diffraction des rayons X ([4]), nous donne dans notre modèle la moyenne de la déformation sur une direction aléatoire :

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \bar{A}_{zz}^2.$$

Enfin les mesures de résonance magnétique nucléaire nous donnent la composante du gradient de champ électrique dans une direction donnée, prise au hasard, celle du champ magnétique directeur; or, le gradient de champ est un tenseur de trace nulle ([5]) dépendant linéairement de la distorsion locale, ce qui s'écrit :

$$V_{ij} = \alpha[3A_{ij} - \delta_{ij}(A_{ll})],$$

où $\alpha$ est un coefficient que les expériences se proposaient de déterminer.

Un calcul simple nous conduit alors pour ces trois quantités aux expressions :

$$\overline{W} = \frac{3\lambda + 2\mu}{6}\sigma_1^2 + \frac{2\mu}{3}\sigma_2^2,$$

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \frac{1}{45}(5\sigma_1^2 + 4\sigma_2^2),$$

$$\overline{V}_{zz}^2 = \frac{4}{5}\alpha^2\sigma_2^2.$$

Une expression équivalente pour l'énergie est

$$\overline{W} = E\left(\frac{\sigma_1^2}{6(1-2\nu)} + \frac{\sigma_2^2}{3(1+\nu)}\right)$$

qui dans le cas où le coefficient de Poisson $\nu$ est égal à 1/3, devient

$$\overline{W} = \frac{E}{4}(2\sigma_1^2 + \sigma_2^2).$$

Pour déterminer les contributions relatives de $\sigma_1^2$ et de $\sigma_2^2$, nous supposons que les déformations sont dues à des dislocations rectilignes, un tiers de dislocations-vis et deux tiers de dislocations-coins.

Pour ne pas avoir à calculer les moyennes angulaires sur la distribution d'un type de dislocation donné, on procède ainsi : la somme des produits deux à deux des racines de l'équation donnant en un point déterminé les déplacements principaux est un invariant par rotation. On calcule assez facilement qu'il est égal à

$$f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2 = A_{yy}A_{zz} + A_{zz}A_{xx} + A_{xx}A_{yy} - A_{yz}^2 - A_{zx}^2 - A_{xy}^2$$

et que sa moyenne pour une distribution isotrope vaut

$$\overline{f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2} = \frac{1}{3}(\sigma_1^2 - \sigma_2^2).$$

Il nous suffit alors de calculer $\hat{c}^2$ et $\overline{f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2}$ pour une dislocation orientée convenablement par rapport aux axes. On trouve alors pour une dislocation-vis.

$$\sigma_1^2 = 0, \qquad \sigma_2^2 = \frac{3b^2}{8\pi}\int_{\varepsilon}^{\infty}\frac{dr}{r}$$

et pour une dislocation-coin :

$$\sigma_1^2 = \frac{b^2}{4\pi}\left(\frac{1-2\nu}{1-\nu}\right)^2\int_{\varepsilon}^{\infty}\frac{dr}{r}, \qquad \sigma_2^2 = \frac{b^2}{4\pi}\,\frac{1+\nu+\nu^2}{(1-\nu)^2}\int_{\varepsilon}^{\infty}\frac{dr}{r}.$$

Ces intégrales sont divergentes mais nous ne sommes intéressés que par leur rapport. Pour une proportion d'un tiers de dislocation-vis, c'est-à-dire pour une distribution isotrope du vecteur de Burgers, on a

$$\frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} = \frac{7 - 10 + 7\nu^2}{4(1-4\nu+4\nu^2)}.$$

Dans le cas où le coefficient de Poisson est égal à 1/3, le rapport $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 10$, ce qui montre qu'on peut en première approximation négliger les déformations du type hydrostatique devant les cisaillements.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) P. Averbuch, F. de Bergevin et W. Muller-Warmuth, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2315.
(2) E. A. Faulkner, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 843.
(3) E. A. Faulkner, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 515.
(4) B. E. Warren et B. L. Averbach, *Imperfections in nearly Perfect Crystals*, Wiley and Sons, New York, p. 152.
(5) M. H. Cohen et F. Reif, *Solid State Physics.*, 5, 1957, p. 321.

*(Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude théorique de la production de deux photons dans l'effet Compton.* Note (*) de M. **Guy Burdet** et M^lle **Monique Maitrot**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons établi la section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton (effet Compton double) en appliquant les règles de l'Électrodynamique quantique. La méthode utilisée permet d'étudier l'état de polarisation des photons diffusés.

La section efficace de production de deux photons dans l'effet Compton (effet Compton double) a été déterminée à l'aide de l'Électrodynamique quantique. Ce phénomène apparaît comme un effet du troisième ordre. En suivant une méthode analogue à celle qui permet de retrouver la formule de Klein-Nishina pour l'effet simple, nous avons mis le carré du module de l'amplitude de transition sous la forme

$$|M|^2 = \frac{1}{8\mu^2} X, \qquad \text{où} \quad \mu = \frac{mc}{\hbar}.$$

X est un terme dépendant des différents produits scalaires pouvant être formés à partir des quadrivecteurs impulsion-énergie de l'électron et du photon incident, de l'électron et des photons diffusés. Une partie de X contient aussi des termes faisant intervenir l'état de polarisation des photons. Ceci permet d'étudier si, comme dans l'effet simple, la diffusion donne naissance à des photons polarisés aux basses énergies et à des photons non polarisés dans le cas extrême relativiste.

La section efficace a été calculée en faisant la moyenne sur les polarisations des photons incidents et en sommant sur celles des photons diffusés puisque, expérimentalement, nous utilisons des faisceaux naturels.

Finalement : la section efficace différentielle pour la production d'un photon d'énergie $E_1$ dans l'angle solide $do_1$ autour de la direction $\theta_1$, et d'un second photon d'énergie $E_2$ liée à $E_1$ par

$$E_2 = \frac{E - E_1 - EE_1(1 - \cos\theta_1)}{T}$$

dans l'angle solide $do_2$ autour de la direction $\theta_2$, est donnée par

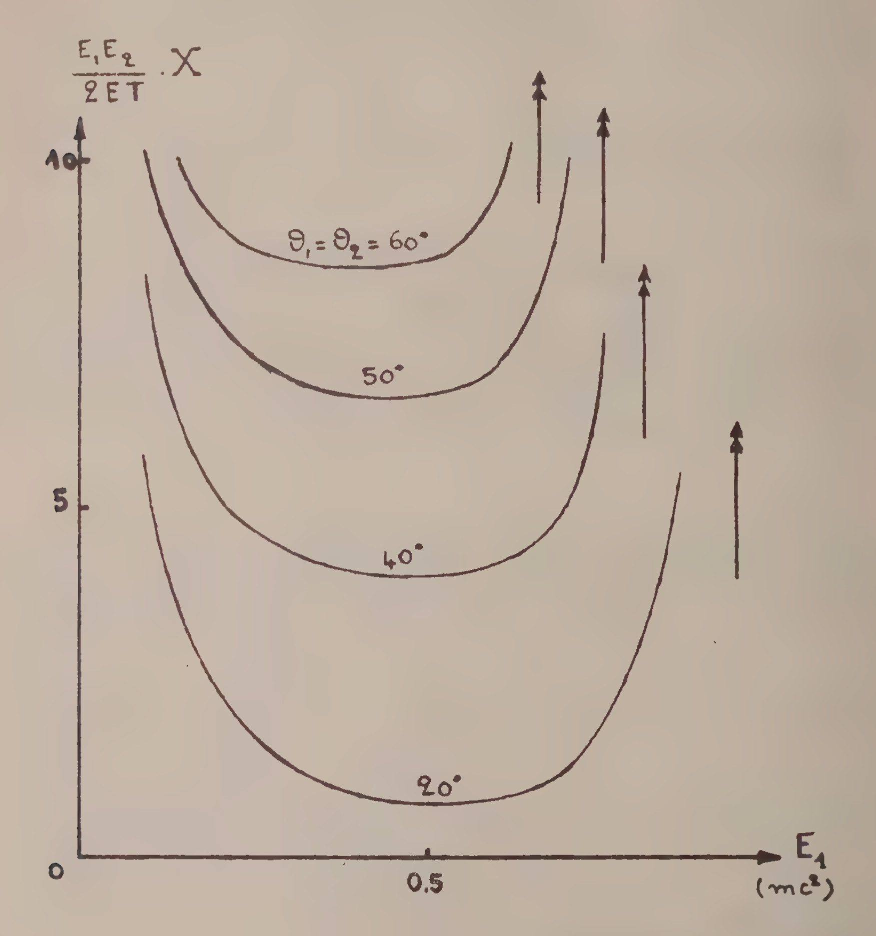
$$d\sigma = \alpha r_0^2 \frac{E_1 E_2}{2ET} X \, dE_1 \frac{do_1}{4\pi} \frac{do_2}{4\pi}$$

où $\theta_1$ et $\theta_2$ sont définis par rapport à la direction du photon incident, $\theta_{12}$ par rapport à la direction du premier photon diffusé, E est l'énergie du photon incident :

$$T = 1 + E(1 - \cos\theta_2) - E_1(1 - \cos\theta_{12}).$$

Les énergies sont toutes exprimées en fonction de l'énergie au repos de l'électron.

Nous avons tracé ci-dessous les courbes représentatives de $E_1E_2X/2$ ET en fonction de $E_1$ dans le cas où les deux photons diffusés et le photon incident se trouvent dans le même plan et où $\theta_1 = \theta_2 = 1/2\, \theta_{12}$ et $E = 1$.




La section présente le phénomène de divergence infrarouge, elle tend vers l'infini quand l'énergie de l'un des photons tend vers zéro.

Ce phénomène disparaît lorsqu'on tient compte des corrections radiatives d'ordre $e^6$ de l'effet Compton (1). Expérimentalement nous nous placerons dans un domaine d'énergie où la renormalisation n'est pas nécessaire : à l'équipartition de l'énergie entre les deux photons.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) FEYNMAN, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 231.

*(Institut de Physique nucléaire de Lyon.)*

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Forme des raies de dispersion obtenues à l'aide d'un spectrographe à résonance magnétique nucléaire, à circulation de liquide prépolarisé.* Note (*) de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour obtenir des signaux de résonance les plus intenses possibles, on se place dans les conditions de saturation. Dans l'appareil à écoulement de liquide qu'on utilise [1], on obtient alors des signaux de dispersions de formes différentes des raies habituelles.

PASSAGE LENT, PASSAGE ADIABATIQUE, PASSAGE SOUDAIN. — Considérons un ensemble de moments nucléaires soumis à un champ statique H et à un champ alternatif $2h_1 \sin \omega t$ perpendiculaires; $h_1$ étant grand (conditions de saturation) la largeur de raie est de l'ordre de $h_1$. Dans le trièdre tournant avec $h_1$, composante tournante, le moment macroscopique M est soumis à un champ effectif $H_{ef}$ résultant de $h_1$ et de $\delta = H - H_0$, ($H_0 = |\omega/\gamma|$); $\delta$ est le balayage en champ ($\omega$ constante). Trois cas se présentent selon la rapidité des variations de $\delta$.

1° *Passage lent.* — $\delta$ varie assez lentement pour qu'à chaque instant M soit dans sa position d'équilibre dans le trièdre tournant. Les équations de Bloch bien connues, montrent que :

— pour $\delta < 0$, M fait un angle aigu avec $H_{ef}$;

— pour $\delta > 0$, cet angle est obtus.

Le signal de dispersion, projection de M sur $h_1$, est donc du signe de $\delta$ : la raie a un centre de symétrie.

Ce cas ne se présente pas pour notre appareil à prépolarisation, car le temps nécessaire pour atteindre la position d'équilibre entraînerait une dépolarisation complète du liquide.

2° *Passage adiabatique rapide* [2]. — La largeur de raie $h_1$ est décrite en un temps très court devant $T_1$, mais suffisamment long pour que

$$\left|\frac{d\delta}{dt}\right| \ll |\gamma h_1^2|. \tag{1}$$

Supposons que le passage se fasse à champ décroissant. M initialement porté par H reste constamment aligné avec $H_{ef}$. Sa projection sur $h_1$ est donc positive quel que soit le signe de $\delta$ : la raie de dispersion est symétrique par rapport à une droite OS.

3° *Passage soudain.* — Supposons qu'on applique brusquement le champ alternatif aux moments nucléaires initialement soumis au seul champ H. M se met à tourner autour du champ $\vec{H}_{ef} = \vec{\delta} + \vec{h}_1$, l'angle (M, $H_{ef}$) restant égal à l'angle (H, $H_{ef}$). Pour $\delta > 0$, cet angle est aigu, la projection de M sur $h_1$ est positive en moyenne. Mais pour $\delta < 0$ l'angle est obtus et la projection négative. Le signal est du signe de $\delta$, donc symétrique par rapport à O, comme dans le premier cas examiné (passage lent).

Pour résumer les deux derniers cas, considérons une variation de H telle que $\delta$ décroisse de $+\infty$ à $\delta_0$, $H_{ef}$ passant d'une position confondue avec H, à une position $H_{ef_0}$.

Si le passage est adiabatique, condition (1), la position finale $M_0$ de M est de même sens que $H_{ef_0}$. Quel que soit $\delta_0$ le signal est positif (symétrie par rapport à OS).

Si le passage est soudain :

$$(2) \qquad \left|\frac{d\delta}{dt}\right| \geq |\gamma h_1^2|,$$

le signal a le signe de $\delta_0$ (symétrie par rapport à O).

Si le passage est intermédiaire $|d\delta/dt| \sim |\gamma h_1^2|$, le signal est affaibli.

*Remarque.* — Si $\delta_0$ est atteint en croissant, le passage adiabatique donne un signal symétrique par rapport à OS, mais négatif.

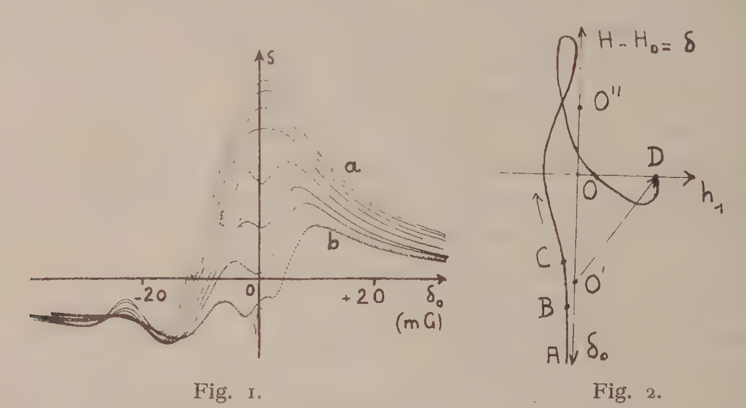



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Raies de dispersion. Le liquide (benzène) pénètre par l'axe d'une des bobines d'Helmholtz produisant le champ statique. Le débit varie de 15 cm³/s (*a*) à 50 cm/³s (*b*); $h_1 = 7$ mG.

Fig. 2. — Courbe du champ effectif relative à la figure 1. L'origine en O′ correspond à $\delta_0 > 0$ sur la figure 1.

Vérification expérimentale. — Dans notre spectrographe, on fait varier très lentement la valeur du champ statique $(H_0 + \delta_0)$ au centre des bobines. Le liquide restant peu de temps dans ce champ, M n'a pas le temps d'atteindre la position d'équilibre donnée par les équations de Bloch. En pénétrant dans les bobines, le liquide passe en un temps bref (une fraction de seconde) du champ terrestre (0,5 G) au champ $H_0 + \delta_0$ ($\sim 3$ G). Selon les valeurs du débit et de $h_1$, le passage est soudain, adiabatique ou intermédiaire. Si $h_1$ est faible et le débit grand, condition (2), le passage est soudain et l'on obtient une raie de forme habituelle, à centre de symétrie. Sinon on doit s'attendre à obtenir une raie symétrique par rapport à OS, ou une forme intermédiaire.

En réalité les courbes sont plus compliquées (*fig.* 1) car H et $h_1$ varient tous les deux le long du tuyau d'amenée. Sur la figure 2 on a porté en

abscisses les variations de $h_1$, en ordonnées les variations de $\delta = H - H_0$, en supposant l'appareil réglé à la résonance au centre des bobines ($\delta_0 = 0$). L'analyse de cette courbe permet d'expliquer toutes les anomalies des raies de la figure 1.

*Suppression des irrégularités.* — Dans le montage correspondant aux figures 1 et 2, le liquide pénètre par l'axe d'une des bobines d'Helmholtz fournissant le champ statique. En le faisant entrer par le plan méridien

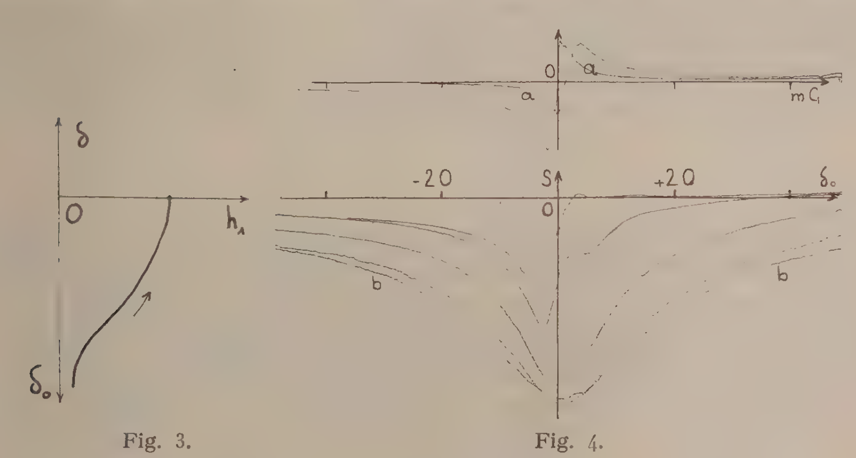



Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbe de $H_{ef}$ relative au cas d'une entrée par le plan équatorial.

Fig. 4. — Raies correspondant à la courbe (*fig.* 3). Débit de 29 cm³; $h_1$ varie progressivement.
Raie (*aa*) symétrique par rapport à O ($h_1 = 0{,}23$ mG).
Raie (*bb*) symétrique par rapport à OS ($h_1 = 11{,}6$ mG).

des bobines on obtient une courbe représentative de $H_{ef}$ plus régulière (*fig.* 3). Les signaux obtenus sont plus réguliers. Ils ont un centre de symétrie pour $h_1$ faible (passage soudain), un axe de symétrie pour $h_1$ fort (passage adiabatique).

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.

(2) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'activité du fer dans la wüstite solide.* Note (*) de MM. **Paul Raccah** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Désignons par $a'$ et $a$ les activités respectives de l'oxygène et du fer et par $x = n'/n$ leur rapport atomique dans la wüstite solide. Ce rapport est le coefficient de l'oxygène dans la formule $FeO_x$ fréquemment employée pour exprimer la composition de cet oxyde ferreux non stœchiométrique.

Ces activités sont liées par la relation de Gibbs-Duhem :

$$-\frac{d\log a}{d\log a'} = \frac{n'}{n} = x \tag{1}$$

permettant de calculer $\log a$ en fonction de $x$ comme nous allons le montrer.

Les expériences de nombreux auteurs et celles de l'un de nous (non encore publiées) montrent que, à une température absolue T déterminée, le rapport $x$ est une fonction linéaire du logarithme de la pression $p'$ de l'oxygène en équilibre avec la wüstite solide. On peut donc écrire :

$$x = A\log p' + B, \tag{2}$$

A et B ne dépendant que de la température. Cette équation n'est valable, à la température T, qu'entre $x_0$ lorsque la wüstite est en équilibre avec le fer solide et l'oxygène sous la pression $p'_0$ et $x_1$ quand la wüstite est en équilibre avec la magnétite et l'oxygène sous la pression $p'_1$. En particulier, $x_0$ et $p'_0$ satisfont à l'équation (2), ce qui donne

$$x_0 = A\log p'_0 + B. \tag{3}$$

On peut donc éliminer B entre les équations (2) et (3) et écrire :

$$x = x_0 + A\log\left(\frac{p'}{p'_0}\right). \tag{4}$$

Si l'on choisit comme état de référence pour le fer et l'oxygène total de la wüstite celui dans lequel ils se trouvent, à la température T, en équilibre avec le fer et l'oxygène gazeux (quand $x = x_0$ et $p' = p'_0$) les activités $a$ et $a'$ seront toutes deux égales à l'unité dans cet état. D'autre part, si, comme on l'admet généralement, l'oxygène gazeux se dissocie en atomes en se dissolvant dans le fer, il viendra, à la température T :

$$a'^2 = \frac{p'}{p'_0}. \tag{5}$$

En éliminant le rapport $p'/p'_0$ entre les équations (4) et (5), on obtient

$$x = x_0 + 2A\log a'. \tag{6}$$

Par différentiation, il vient

(7) $$dx = 2A\,d\log a'.$$

Finalement, en éliminant $d\log a'$ entre les équations (1) et (7), on parvient à l'équation différentielle suivante :

(8) $$d\log a = -\frac{1}{2A}x\,dx.$$

L'intégration de cette équation différentielle entre l'état de référence pour lequel $a = 1$ et $x = x_0$ et un état d'équilibre quelconque conduit au résultat suivant, particulièrement simple

(9) $$\log a = -\frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2).$$

L. S. Darken et R. W. Gurry ont insisté sur l'aspect assez spécial de l'état de référence choisi ci-dessus (1) : il est dû au fait expérimental que $x_0$ varie légèrement avec la température.

Des résultats de L. S. Darken et R. W. Gurry ([2]) associés à ceux de l'un de nous (encore inédits), on peut tirer la loi de variation de A en fonction de la température T. L'application de la méthode des moindres carrés fournit la loi suivante, également très simple

(10) $$A = 0{,}02817 + 19{,}62\,T^{-1},$$

A est de l'ordre de 0,0415 (vers 1 200°C) et l'erreur absolue-type commise sur sa détermination est dès maintenant assez faible : elle vaut ± 0,000 12 et correspond à une erreur relative d'environ 0,003.

Les équations (9) et (10) jointes aux mêmes résultats [tableau IX, p. 1407, du Mémoire (2) précité] permettent de calculer log $a$ pour différentes valeurs de $x$, à diverses températures T. Il est intéressant de comparer les valeurs ainsi obtenues à celles de L. S. Darken et R. W. Gurry : cette comparaison est facilitée par le tableau I.

TABLEAU I.

*Valeurs de* — log $a$ *pour différentes valeurs de* $x$ *et de* T.

(Pour chaque couple de valeurs de $x$ et de T, on trouvera d'abord le résultat de L. S. Darken et R. W. Gurry et ensuite, le nôtre, en gras.)

| T°K | 1 373. | | 1 473. | | 1 573. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_0$ | 1,0477. | | 1,0495. | | 1,0506. | |
| $x$. | log $a$. | | | | | |
| 1,055 | 0,085 | **0,090** | 0,073 | **0,070** | 0,057 | **0,057** |
| 1,07 | 0,266 | **0,278** | 0,269 | **0,262** | 0,267 | **0,253** |
| 1,09 | 0,517 | **0,532** | 0,530 | **0,522** | 0,540 | **0,519** |
| 1,11 | 0,780 | **0,792** | 0,797 | **0,787** | 0,809 | **0,790** |
| 1,14 | 1,186 | **1,189** | 1,197 | **1,194** | 1,203 | **1,205** |

L'examen du tableau I semble montrer que les écarts observés entre les diverses valeurs de L. S. Darken et R. W. Gurry et les nôtres, ne sont pas systématiques. D'autre part, si l'on considère les écarts portant sur les activités elles-mêmes et non sur leurs logarithmes, l'écart relatif est généralement plus réduit et ne paraît pas dépasser 5 %.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) L. S. Darken et R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Book C°, New York, 1953, Chap. 14, p. 350.

(2) L. S. Darken et R. W. Gurry, J. *Amer Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.

*(Département de Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye et Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par micrographie électronique directe et microdiffraction des électrons de la phase ω des alliages de titane.* Note (*) de MM. **Maurice Croutzeilles**, **Paul Mirand** et **Adrien Saulnier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des micrographies électroniques de la phase ω ont été obtenues par la méthode d'observation directe de préparations métalliques amincies électrolytiquement; les diagrammes de microdiffraction des électrons enregistrés à partir de ces mêmes préparations confirment la structure hexagonale de cette phase et ses relations d'orientation avec la solution solide. La forme générale des particules précipitées est celle d'ellipsoïdes allongés suivant les directions $\langle 111 \rangle$ de la solution solide.

La phase ω des alliages de titane est un produit de décomposition de la phase β, variété allotropique cubique centrée, stable à température élevée. Lorsque la phase β est suffisamment stabilisée par la mise en solution d'un élément tel que le chrome, le manganèse, le vanadium, le molybdène, etc., elle peut être amenée par trempe à l'état de structure homogène, métastable à la température ambiante et la décomposition qui donne naissance à la phase ω ne se produit que si l'on procède ensuite à un traitement de revenu. Cependant, dans certaines conditions, la phase ω peut également précipiter pendant la trempe.

La détermination par rayons X de la structure de la phase ω a donné lieu à controverse. On admet, en général, le résultat de Miss Silcock [1] qui a proposé une structure hexagonale compacte, de paramètres $a = 4{,}60$ et $c = 2{,}83$ Å, les relations d'orientation de la phase précipitée par rapport à la matrice étant représentées par

$$(11\bar{2}0)\,\omega \,\|\, (110)\,\beta \quad \text{et} \quad [0001]\,\omega \,\|\, [111]\,\beta.$$

La phase ω est très sensiblement la même pour tous les alliages de titane, quel que soit l'élément d'addition choisi pour stabiliser la phase β. La précipitation de la phase ω entraîne le durcissement et la fragilisation des alliages.

*Alliage étudié.* — Nos essais ont porté sur un alliage commercial de titane à 15 % de molybdène. Des échantillons de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur ont été prélevés dans une barre filée et traités pendant 30 mn à 850°C, sous vide. Le basculement du four a ensuite fait tomber les échantillons sur une tôle froide placée à l'intérieur de l'enceinte à vide, réalisant ainsi une trempe à vitesse modérée. Les examens micrographiques ont été effectués sur les échantillons trempés ou trempés et revenus pendant 4 h à 400°C.

*Micrographie électronique de répliques de carbone.* — Les dimensions des particules de phase ω précipitée sont toujours beaucoup trop faibles pour que ces particules puissent être discernées par le microscope métallographique. Les rares micrographies électroniques qui en ont été

publiées ([2]), ([3]), ont été obtenues jusqu'à présent par la méthode des répliques; elles ne révèlent qu'une granulation superficielle de la matrice dont on ignore le degré de parenté avec la morphologie vraie du précipité. Aussi avons-nous tout d'abord effectué, à titre comparatif, sur nos échantillons, des répliques de carbone que nous avons examinées dans le microscope électronique.

La phase ω apparaît dans ces conditions, sous forme d'un tissu serré de précipités, orientés par rapport à la solution solide et dont les dimensions individuelles sont d'environ 200 Å. La préparation des échantillons et l'exécution des répliques nécessitent un soin minutieux. Le contraste de l'image est toujours faible.

*Micrographie électronique de préparations métalliques amincies.* — Il est possible d'obtenir des images beaucoup plus satisfaisantes, en amincissant les échantillons précédents par dissolution électrolytique, selon la technique en usage dans notre laboratoire et en examinant directement dans le microscope électronique les films métalliques dont l'épaisseur finale est de quelques centaines d'angströms.

La phase ω se présente, dans les échantillons trempés, sous la forme d'un ensemble dense de bâtonnets, orientés par rapport à la matrice, dont le grand axe mesure environ 200 Å et le diamètre apparent environ 40 Å. Après le traitement de revenu, l'aspect général n'est que très légèrement modifié, dans le sens d'une meilleure individualisation des particules précipitées (*fig.* 1).

La corrélation par rapport aux images de répliques est bonne mais l'observation directe améliore de manière très sensible la résolution et le contraste.

*Microdiffraction électronique.* — Un autre avantage appréciable des préparations amincies, réside dans la possibilité d'enregistrer les diagrammes de microdiffraction électronique des plages en examen. Le diagramme de la figure 2 représente, par exemple, une coupe (110) de la phase β, contenant en fait quatre coupes du réseau réciproque de la phase ω : deux coupes $\{01\bar{1}0\}$ ω qui correspondent aux points allongés du diagramme et deux coupes $\{2134\}$ ω qui sont confondues avec la coupe (110) β. De même, la coupe (113) β de la figure 3 contient également deux coupes $\{01\bar{1}1\}$ ω sous forme de points allongés et deux coupes $(2\bar{2}01)$ ω et $(1\bar{1}05)$ ω qui sont confondues avec (113) β. Sur ces deux diagrammes, quelques taches très faibles proviennent d'effets de double diffraction entre les différentes familles de précipités.

L'allongement des taches de diffraction est plus marqué dans le cas des échantillons trempés que dans celui des échantillons trempés et revenus. Dans le diagramme de la figure 2, cet allongement peut s'expliquer par des domaines de diffusion dirigés suivant $\langle 110 \rangle$ β; dans le cas de la figure 3, les domaines de diffusion sont apparemment dirigés suivant $\langle 112 \rangle$ β.



Fig. 1. — Alliage Ti-Mo 15 %. Trempé à 850°C, revenu 4 h à 400°C. Micrographie électronique d'une préparation métallique amincie, parallèle à (041), mettant en évidence la précipitation de la phase ω, orientée par rapport à la matrice (G × 160 000).

Diagrammes de microdiffraction électronique de l'alliage Ti-Mo 15 %, trempé à 850°C.



Fig. 2. — Coupe (110) β, à laquelle se superposent deux coupes { $01\bar{1}0$ } ω et deux coupes { $21\bar{3}4$ } ω.

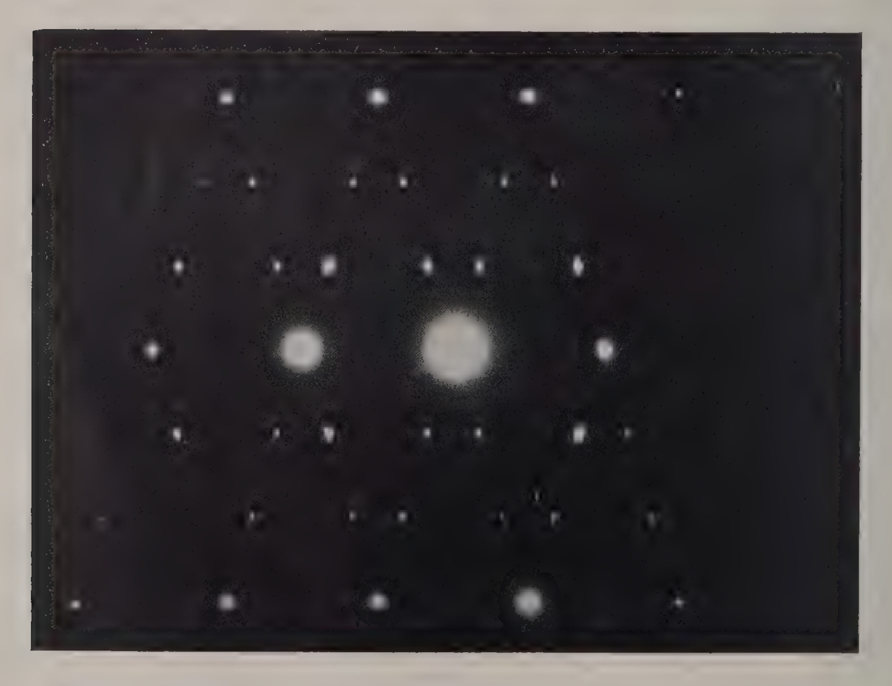


Fig. 3. — Coupe (113) β, à laquelle se superposent deux coupes { $0\bar{1}11$ } ω et deux coupes (2201) ω et (1105) ω.

Après analyse de coupes présentant une grande variété d'orientations, la seule hypothèse qui nous paraisse susceptible de généralisation est celle de l'existence dans le réseau réciproque, de nœuds en forme d'ellipsoïdes, très aplatis dans les plans $\{111\}\beta$.

On peut en conclure que la phase ω, présente dans l'alliage à la suite de la trempe, est constituée non par des plaquettes planes, parallèles aux plans $\{110\}\beta$ selon l'hypothèse de Silcock, mais par des bâtonnets ou des ellipsoïdes allongés dont le grand axe est dirigé suivant les axes $\langle 111 \rangle$ de la matrice. Nos résultats confirment par ailleurs la structure hexagonale de la phase ω et ses relations d'orientation avec la matrice.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(¹) J. M. SILCOCK, M. H. DAVIES et H. K. HARDY, *Nature*, 175, 1955, p. 731.
(²) A. SAULNIER, *Revue de Métallurgie*, 53, 1956, p. 831.
(³) F. C. HOLDEN et A. P. YOUNG, *Trans. A.I.M.E.*, 212, 1958, p. 287.

*(Centre de Recherches métallurgiques, Compagnie Pechiney, 1, avenue d'Alsace-Lorraine, Chambéry, Savoie.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les textures de laminage et de recristallisation du zirconium.* Note (*) de MM. **Henri Demars** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les textures de déformation du zirconium ont déjà fait l'objet de quelques publications [1] à [4]. Cependant il existe, entre ces articles des divergences notables. En particulier, les conclusions présentées par Orssaud [4] sont très différentes de celles des autres études [2], [3].

Or, dans les recherches que nous entreprenons, concernant les propriétés physiques et mécaniques des tôles de zirconium, il était indispensable de connaître les orientations préférentielles provoquées par le laminage. Nous avons donc étudié les textures de déformation et de recristallisation d'un zirconium Kroll [5], très fortement écroui par laminage uni-directionnel, à température ambiante, sans recuit intermédiaire [taux = $[(e_0 - e)/e_0] \times 100 = 98{,}5\ \%$].

Les textures que nous analysons sont celles développées au cœur du métal : les échantillons soumis à l'examen aux rayons X, prélevés dans la tôle de 10/100$^e$ de millimètre d'épaisseur, sont amenés à 4/100$^e$ de millimètre par polissage chimique (mélange $NO_3H = 95\ \%$, $HF = 5\ \%$).

Nous avons utilisé la méthode radiocristallographique classique : méthode Debye-Scherrer, par transmission (rayonnement $K_\alpha$ du cuivre). Les anneaux de diffraction $(10\bar{1}0)$, (0002) et $(10\bar{1}1)$, enregistrés sur film plan, correspondent respectivement aux angles de Bragg $\theta$ de 16°, 17° 25′ et 18° 16′. Six clichés ont été obtenus avec le faisceau de rayons X perpendiculaire à la direction de laminage verticale, et incliné successivement de 0, 10, 20, 30, 40, et 50° sur la normale au plan de laminage. Une seconde série similaire de clichés a été prise autour de la direction transverse verticale. On en déduit les trois figures de pôles correspondant aux trois plans cristallographiques précités. Des clichés supplémentaires en incidence rasante (angle d'incidence : 70 et 80°) ont été effectués afin d'étudier la zone centrale des figures de pôles (de 20° environ), laissée inexplorée par les diagrammes en transmission. Dans le cas de la texture de recuit, il s'est révélé intéressant de construire, en outre, la figure de pôles $(11\bar{2}0)$ ($\theta = 28°\ 28'$).

*A l'état laminé,* les pôles du type (0002) (*fig.* 1 *a*) se localisent uniquement le long de la direction transverse, et plus particulièrement dans deux zones à très forte densité, situées à ± 32° du centre de la projection. Le plan de base de l'hexagone est donc parallèle à la direction de laminage et incliné de ± 32° sur le plan de laminage, avec une dispersion cependant très importante sur cet angle d'inclinaison.

La figure de pôles $(10\bar{1}0)$ (*fig.* 1 *b*) montre une forte concentration de ces pôles aux extrémités du diamètre vertical : la direction de laminage est donc parallèle à une direction du type $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Les autres plans de ce type sont distribués autour des positions idéales indiquées sur la figure, avec une dispersion transversale importante qui correspond à celle observée sur l'angle d'inclinaison du plan de base.

*A l'état recristallisé*, la texture a été étudiée dans le cas d'un métal laminé de 98,5 % et recuit sous vide une heure à 800°C (diamètre moyen des grains : 40 μ).

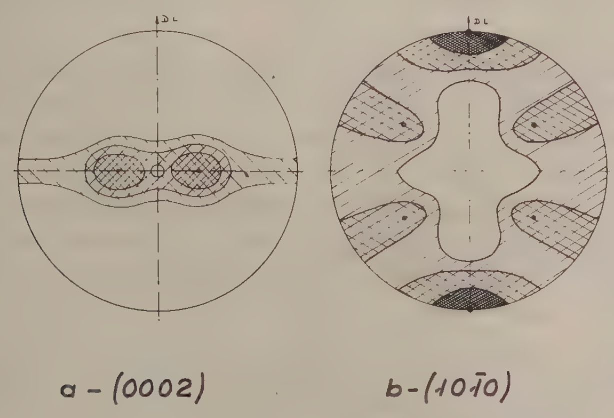



Fig. 1. — Texture de laminage ($\tau$ = 98,5 %).

La figure de pôles (0002) (*fig.* 2 *a*) montre que l'orientation du plan de base est la même qu'à l'état laminé, mais l'angle d'inclinaison sur le plan de laminage est beaucoup mieux défini : les pôles du type (0002) sont tous concentrés dans deux zones étroites, situées à $\pm$ 32° du centre de la figure avec une dispersion de $\pm$ 14°.

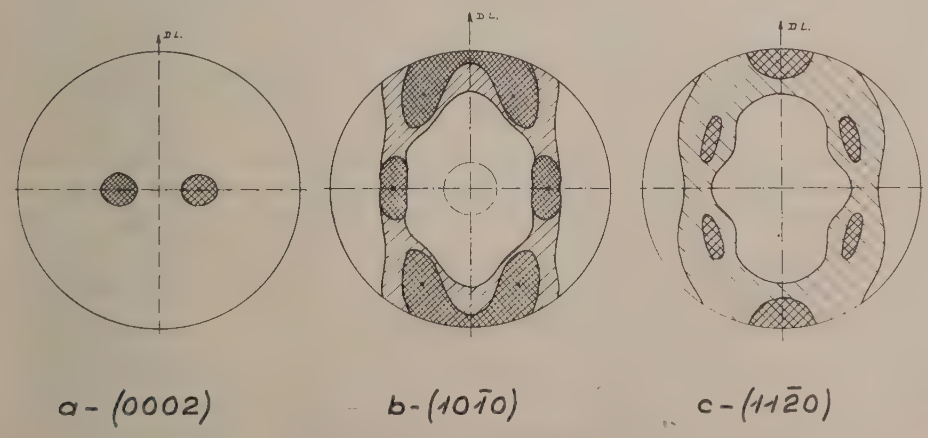



Fig. 2. — Texture de recristallisation (1 h à 800°C).

La figure de pôle $(10\bar{1}0)$ (fig. 2 *b*) à l'état recuit est très différente de celle à l'état laminé et présente une dispersion bien moindre. Ces pôles sont groupés autour de six points situés sur les méridiens $\pm 32^\circ$, traces du plan (0002) sur le plan de projection stéréographique. Ces positions s'interprètent ainsi : la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ est parallèle à la direction de laminage. La figure de pôles $(11\bar{2}0)$ que nous avons construite (*fig.* 2 *c*), explicite ceci très clairement : les pôles $(11\bar{2}0)$ sont en particulier concentrés autour des extrémités du diamètre vertical (dispersion $\pm 14^\circ$).

*En conclusion*, ces résultats peuvent être schématisés de la manière suivante :

*texture de laminage* : (0002) à $\pm 32^\circ$ de PL, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ // DL;

*texture de recristallisation* : (0002) à $\pm 32^\circ$ de PL, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ // DL.

Nos résultats sont donc très proches de ceux présentés dans les références ([2]), ([3]).

Enfin, nous ferons remarquer que la texture de recristallisation se déduit, *géométriquement*, de celle de laminage par une rotation de $30^\circ$ autour de l'axe [0001].

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) W. G. Burgers et F. M. Jacobs, *Metallwirtschaft*, 14, 1935, p. 285.

([2]) R. K. Mc Geary et B. Lustman, *J. of Metals*, 3, 1951, 995; R. K. Mc Geary et B. Lustman, *J. of Metals*, 5, 1953, p. 284.

([3]) J. M. Keeler, W. R. Hibbard et H. F. Decker, *J. of Metals*, 5, 1953, p. 932.

([4]) J. Orssaud, *Thèse Ingénieur-Docteur*, 1958 (Poitiers).

([5]) Analyse zirconium (concentration en poids $\times 10^6$) ; O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; Va < 10.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la copolymérisation de l'anhydride maléique avec l'acénaphtylène.* Note de MM. **Jean Petit** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de la préparation de divers copolymères d'anhydride maléique et d'acénaphtylène. Il est possible d'obtenir un copolymère dans lequel les groupements monomères sont en proportion équimolaire.

Il est connu que l'anhydride maléique, dans les conditions de polymérisation généralement appliquées, ne forme pas de polymères [1]. Cependant, il donne assez facilement des copolymères avec les carbures d'hydrogène non saturés [[2] à [5]]. Au contraire, l'acénaphtylène se polymérise facilement en donnant un polymère linéaire [6], [8]. L'acénaphtylène est utilisé également dans les réactions de copolymérisation comme monomère [7], [8].

Nous avons cherché à effectuer la copolymérisation de l'anhydride maléique avec l'acénaphtylène en vue d'obtenir le copolymère suivant :

```
[ —CH——CH————CH——CH  ]
    |    |       |    |
   (noyau       C    C
  naphtalène) O/  \O/  \O
                          ]n
```

Cette copolymérisation est faite dans le benzène, dans lequel l'acénaphtylène et l'anhydride maléique sont solubles.

Dans la solution benzénique d'anhydride maléique, chauffée au reflux, est introduite, goutte à goutte pendant 5 h, la solution benzénique d'acénaphtylène contenant le peroxyde de benzoyle comme initiateur (0,2 % en poids par rapport à la totalité des monomères). Le chauffage est poursuivi pendant des durées variant entre 7 et 24 h suivant les différents essais. Les copolymères précipités par adjonction d'éther sont ensuite purifiés par dissolutions répétées dans l'acétone et reprécipitations par l'éther.

En partant d'un mélange de monomères en quantités équimoléculaires, nous avons obtenu des copolymères avec prédominance d'acénaphtylène dans la chaîne du polymère. Cette prédominance n'est pas modifiée par prolongation du temps du chauffage. La composition du copolymère se rapproche de la valeur 1 : 1, en partant d'un mélange de monomères dans le rapport molaire suivant : anhydride maléique, 80/acénaphtylène, 20.

Les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau ci-après.

La viscosité des solutions des copolymères ainsi obtenus augmente suivant l'ordre dans lequel ils sont mentionnés sur le tableau.

| Expérience n° | Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel initial. AN. | AM. | Temps de réaction (h). | Conversion (%). | Rapport molaire des constituants dans le copolymère. AN. | AM. | Analyse élémentaire C % calc. | tr. | H % calc. | tr. | F (°C). | Observatio |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1... | 50 | 50 | 7 | 15 | 57 | 43 | 79,75 | 79,88 | 4,24 | 4,64 | 265-271 | Poudre ivoire cla |
| 2... | 50 | 50 | 9 | 24 | 59 | 41 | 80,57 | 80,41 | 4,29 | 4,58 | 250-259 | Poudre, iv |
| 3... | 50 | 50 | 24 | 82 | 57 | 43 | 79,75 | 79,76 | 4,24 | 4,54 | 265-273 | Poudre ivoire cla |
| 4... | 20 | 80 | 24 | 75 | 51 | 49 | 77,22 | 77,43 | 4,06 | 4,46 | 275-280 | Poudre presque bla |

AN, acénaphtylène; AM, anhydride maléique.

Les copolymères obtenus sont facilement solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, le diméthylformamide, le chloroforme et la pyridine, partiellement solubles et gonflables dans le dioxanne; insolubles dans le benzène, le méthanol, l'éthanol, l'éther et le tétrachlorure de carbone.

(1) W. A. Holmes-Walker et K. E. Weale, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2295.

(2) E. I. du Pont de Nemours and C° (Wm. E. Hanford), U. S., 2.378.629 (19 juin 1945).

(3) T. Alfrey et E. Lavin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2044.

(4) C. L. Arcus, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1189.

(5) S. N. Ushakov, S. P. Mitsengendler et V. A. Chekhovskaya, *Zhur. Priklad. Khim.*, 24, 1951, p. 485.

(6) K. Dziewonski et Z. Leyko, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 47, 1914, p. 1684; B. Cambell, *J. Chem. Soc.*, 107, p. 1915; K. Dziewonski, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 53, 1920, p. 2190.

(7) F. A. Henglein et H. G. Stolzenbach, *Makromol. Chem.*, 44-46, 1961, p. 138.

(8) A. V. Golubeva, O. M. Neimark, N. F. Usmanova, K. A. Sivograkova, G. L. Bezborodko et A. A. Meerzon, *Plasticheskie Massy*, n° 8, 1960, p. 3.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les réactions dans le ternaire zirconium-tungstène-bore; les domaines des phases, comparaison entre les résultats obtenus et les prévisions.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jacques Helgorsky**, présentée par M. Paul Pascal.

Les réactions, à 1400° sous vide, entre les trois corps simples Zr-W-B, pris en mélanges pastillés sous pression, nous ont fourni sept phases cristallines. Six de ces phases sont binaires : un borure de zirconium $ZrB_2$, quatre borures de tungstène $W_2B$-WB-$W_2B_5$-$WB_4$, un binaire zirconium-tungstène $ZrW_2$, et une phase X qui est peut être ternaire. Les domaines de coexistence des diverses phases sont déterminés; le produit obtenu est toujours un mélange, de trois corps au moins — dont bore en excès — et de cinq au plus. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions déduites de la thermodynamique.

Les mélanges des trois corps simples zirconium, tungstène et bore, pulvérulents, ont été broyés sur agate, puis pastillés sous 20 t/cm² et chauffés à 1400°, pendant 2 h en général, sous $10^{-3}$ mm Hg.

Nous avons obtenu à partir de ces mélanges, dont la composition varie avec l'expérience de manière à couvrir pratiquement l'ensemble du ternaire, sept combinaisons, toutes cristallisées. Six de ces phases sont binaires : $ZrB_2$, $W_2B$, WB, $W_2B_5$, $WB_4$, $ZrB_2$; la septième, non déterminée, est peut-être ternaire : phase X.

Toutes ces phases sont identifiées par spectre de Debye-Scherrer, par analyse chimique, et par réactions différentielles.

Chacun des trois corps simples mis en jeu peut se retrouver libre après l'expérience, en proportion plus ou moins grande suivant les cas, si la composition initiale est convenable. C'est généralement le tungstène, qui réagit le plus difficilement.

Les produits obtenus sont toujours des mélanges, de trois corps — au moins — et de cinq — au plus.

D'après la nature et le nombre de ces corps, on peut distinguer huit espèces de ces produits. Le triangle de référence (*figure*) est partagé en domaines qui correspondent respectivement à ces huit espèces; ces domaines marquent la coexistence des phases suivantes :

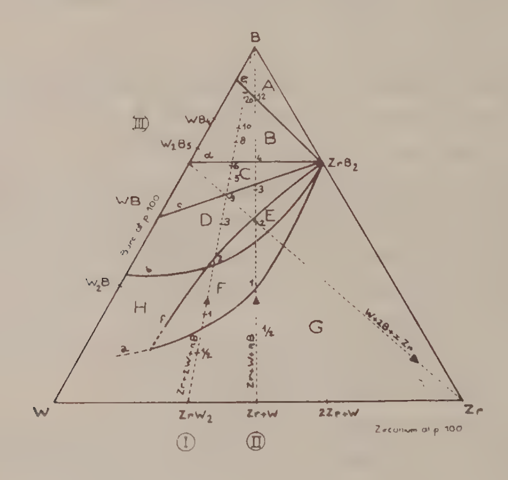
| | |
|---|---|
| Domaine A : | $ZrB_2$—B—$WB_4$ |
| » B : | $ZrB_2$—B—$WB_4$—$W_2B_5$ |
| » C : | $ZrB_2$ —$W_2B_5$—WB—W |
| » D : | $ZrB_2$ —WB—W—$W_2B$ |
| » E : | $ZrB_2$ —WB—W—$W_2B$—$ZrW_2$ |
| » F : | $ZrB_2$ —W—$W_2B$—$ZrW_2$—X |
| » G : | $ZrB_2$ —W ou Zr—$ZrW_2$—X |
| » H : | $ZrB_2$ —W—$W_2B$ |

Les produits obtenus dans les domaines E et F sont les plus complexes, puisque cinq phases cristallines y figurent. Le borure de zirconium $ZrB_2$

est toujours présent après réaction des mélanges Zr-W-B; il figure donc dans la totalité du triangle.

Ce travail a comporté une quarantaine d'expériences. La plupart des expériences sont réparties en séries, représentées par des segments tels que I, II et III qui correspondent respectivement aux mélanges $Zr + 2W + nB$, $Zr + W + nB$ et $W + 2B + xZr$; $n$ prend les valeurs indiquées sur les segments I et II.

Aucune solution solide n'a été rencontrée dans ce travail. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque les divers composés binaires obtenus ne présentent pas d'isotypie et que les éléments considérés sont relativement dissemblables pour leurs caractères qui permettent la syncristallisation.




Par ailleurs — sous réserve de la phase X — la formation d'un composé ternaire est exclue dans nos conditions de travail.

Certains équilibres ne sont pas atteints, car la vitesse de réaction reste encore très faible à 1400°.

Voici une interprétation du mécanisme des réactions, d'après des considérations de thermodynamique et de cinétique.

Les réactions les plus faciles, en principe, sont celles dont l'énergie libre standard est la plus négative. La variation d'entropie est faible dans une réaction mettant en jeu uniquement des solides; la variation d'enthalpie d'une réaction exprime donc son affinité chimique.

On peut localiser sensiblement les enthalpies de formation des cinq borures obtenus en utilisant une méthode indirecte : étude de la stabilité des corps considérés en présence d'un agent convenablement choisi, carbone et azote par exemple. La réaction avec le carbone donne une limite supérieure de l'enthalpie de formation du composé, et la réaction avec l'azote donne une limite inférieure. Une telle méthode a été utilisée pour divers

composés, dont $ZrB_2$, $W_2B$ et WB (Brewer et Haraldsen) [1]. On obtient ainsi :

pour $W_2B$ : $-21 > H > -26$ kcal/mole;
» WB : $-13 > H > -18$ »
» $W_2B_5$ : $-36 > H > -46$ »
» $WB_4$ : $-23 > H > -28$ »
» $ZrB_2$ : $H < -51$ »

Le borure de zirconium a donc une enthalpie de formation très inférieure à celle de chacun des borures de tungstène. Par suite, le zirconium doit être boruré par chacun des borures $W_2B$, WB, $W_2B_5$, $WB_4$, avec formation de $ZrB_2$. De plus, $ZrB_2$ est stable en présence de tungstène; la réaction qui formerait un borure de tungstène a, en effet, une variation d'énergie libre positive.

La vitesse de réaction joue, par ailleurs, un rôle déterminant quant aux possibilités réelles. Une étude dans les systèmes binaires nous a montré que, à 1400° ;

— la réaction $Zr + 2B \rightarrow ZrB_2$ est complète en 30 mn au moins et 1 h au plus;

— les réactions $W + B \rightarrow WB$ et $2W + 5B \rightarrow W_2B_5$ sont complètes en 1 h;

— les réactions $2W + B \rightarrow W_2B$ et $Zr + 2W \rightarrow ZrW_2$ sont incomplètes après 5 h; cela résulte de la difficulté de la diffusion, à la température choisie, du tungstène, du bore, ou du zirconium, à travers la couche de produit formé.

Ainsi donc, le borure $ZrB_2$ se forme le plus facilement et le plus rapidement, de tous les composés rencontrés ici. Cela explique qu'il soit présent dans la totalité du triangle; de là vient aussi la convergence des diverses lignes qui limitent les domaines de coexistence des diverses phases rencontrées, vers le point figuratif du borure $ZrB_2$.

Dans un mélange quelconque des trois corps simples zirconium-tungstène-bore, la réaction la plus facile est celle qui forme le borure de zirconium $ZrB_2$. Les corps simples restant après formation de ce corps réagissent ensuite pour donner, dans l'ensemble, six autres composés. Le mélange obtenu finalement a une composition variable — nature des produits comprise — suivant les proportions des corps simples mis en jeu.

Le borure de tungstène $WB_4$ est nouveau [2].

(*) Séance du 27 novembre 1961.

[1] L. Brewer et H. Haraldsen, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1959, p. 399.

[2] A. Chrétien et J. Helgorsky, *Comptes rendus*, 252, 1961, 742.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité des carbones prégraphitiques. Carboxyréactivité des cokes de brai.* Note (*) de MM. **Éric Barrillon** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, par thermogravimétrie, la cinétique d'oxydation par l'anhydride carbonique de différents cokes de brai, préparés à diverses températures et suivant des lois de chauffe différentes. On a suivi simultanément l'évolution de la texture de l'échantillon. Bien que leurs surfaces soient relativement faibles et comparables à celles des graphites, ces cokes présentent des réactivités beaucoup plus considérables, intermédiaires entre celles des cokes métallurgiques et celles des cokes de sucre.

A côté des cokes métallurgiques, déjà examinés quant à leur carboxy- et à leur hydroréactivité [1], nous avons abordé l'examen d'autres variétés de carbones prégraphitiques contenant beaucoup moins de constituants minéraux : cokes de sucre [2], cokes de pétrole, cokes de brai.

Nous indiquons ici les résultats concernant la carboxyréactivité des cokes de brai.

Une vingtaine d'échantillons de cokes ont été préparés par pyrogénation de brais selon des lois de chauffe bien déterminées, à des températures comprises entre 950 et 1 300°C; ils donnent par combustion moins de 1 % de cendres.

Nous avons procédé à des essais de gazéification, par l'anhydride carbonique, à la thermobalance, suivant une méthode déjà décrite et dans des conditions opératoires analogues [3], de façon à connaître les variations de la vitesse de gazéification (perte de poids en milligrammes par minute) en fonction du degré d'usure de l'échantillon. On a suivi d'autre part les variations de texture des échantillons au cours de leur combustion en mesurant leurs surfaces B. E. T., par adsorption d'azote ou d'argon à −195°C, et en déterminant leurs spectres poreux, d'une part à partir des courbes de désorption, d'autre part, à l'aide d'un porosimètre à mercure.

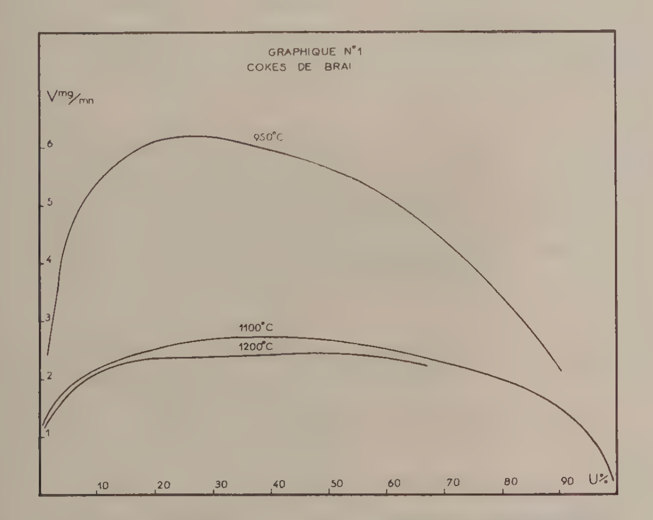
Alors que les vitesses spécifiques de gazéification rapportées à l'unité de masse présente, croissent constamment en fonction de l'usure, pour les divers cokes de brai, les vitesses de gazéification des cokes préparés à 950°C changent avec le degré d'usure de l'échantillon, mais cette variation est de plus en plus faible quand la température de préparation augmente; il en résulte que les cokes de brai préparés à une température minimale de 1 200°C sont caractérisés par une vitesse de gazéification quasiment indépendante du degré d'avancement de la réaction au-delà de 10 à 20 % d'usure. Jusqu'à ce palier, la vitesse de gazéification croît dans tous les cas (graphique 1).

La réactivité d'un coke de brai décroît généralement quand sa température de préparation augmente.

Pour une même température de préparation, différents cokes de brai peuvent présenter des vitesses de gazéification très différentes, puisqu'elles peuvent varier dans le rapport de 1 à 3.

Nous avons déterminé les énergies d'activation de trois séries de cokes de brai dont les échantillons avaient été préparés à deux températures différentes. Pour ces six cokes de brai, l'énergie d'activation diminue au fur et à mesure de l'usure de l'échantillon, notamment en fin de gazéification. On peut attribuer cette décroissance à l'accumulation des impuretés à la surface de l'échantillon.

Les valeurs moyennes de ces énergies d'activation (mesurées entre 10 et 50 % d'usure) se situent entre 40 et 70 kcal/mole.




Les isothermes d'adsorption à l'azote ou à l'argon sont du type sigmoïde avec très rapide augmentation du volume absorbé aux basses pressions; les boucles d'hystérésis sont largement étalées.

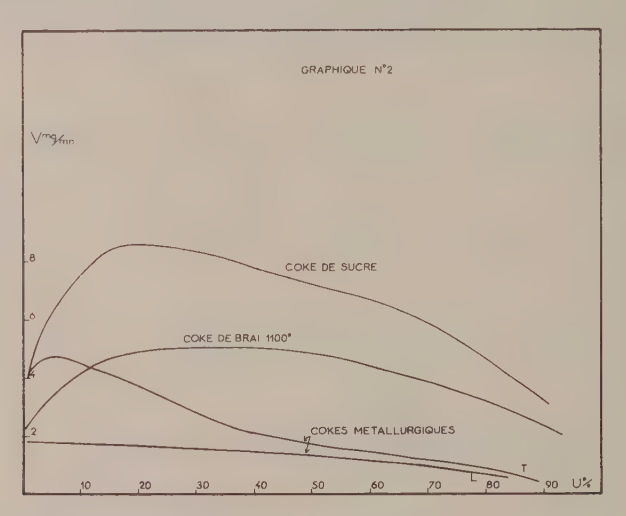
Les cokes de brai sont caractérisés par des surfaces B. E. T. initiales d'autant plus faibles que la température de cokéfaction augmente : 0,6-0,8 m²/g à 950°C, 0,4-0,5 m²/g à 1 100°C, 0,2-0,3 m²/g à 1 200°C.

Leur microporosité est faible et le spectre macroporeux déterminé au porosimètre à mercure est largement étalé entre 1-2 μ et 0,015 μ; la majorité des pores se situent entre 1 et 0,1 μ.

La gazéification par l'anhydride carbonique entraîne une augmentation de la surface B. E. T. qui se manifeste dès le début de la gazéification; elle correspond à l'ouverture d'une certaine porosité fermée ainsi qu'à l'élargissement des micropores, ceux-ci devenant plus accessibles au gaz employé pour les mesures de surface. Les valeurs maximales des surfaces ouvertes ainsi au cours de la gazéification n'atteignent que rarement le triple de la valeur initiale.

La comparaison des vitesses de réaction et des surfaces au cours de la gazéification ne fait apparaître aucune corrélation précise entre les variations de ces deux grandeurs.

Les cokes de brai, qui ont une surface B. E. T. du même ordre de grandeur que le graphite (quelques mètres carrés par gramme), présentent des vitesses de gazéification comprises entre celles des cokes métallurgiques dont les surfaces B. E. T. sont de l'ordre de 10 à 200 m²/g, d'une part, et celles des cokes de sucre dont les surfaces B. E. T. atteignent 2 000 m²/g, d'autre part (graphique 2).




*En résumé*, la corrélation assez bonne entre la surface B. E. T. et la vitesse de gazéification constatée dans le cas des cokes métallurgiques n'est donc pas générale, puisque aucune relation de cet ordre n'apparaît avec les divers cokes de brai.

La nature du carbone prégraphitique constituant le coke, joue donc vraisemblablement un rôle essentiel puisque les cokes de brai caractérisés par de faibles surfaces sont beaucoup plus réactifs que les cokes métallurgiques et assez voisins des cokes de sucre dont l'aire est 1 000 fois plus grande.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) M. Bastick, J. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2524; M. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Ibid.*, 243, 1956, p. 1764.

(2) J. M. Perrot, M. Bastick, H. Guérin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 351.

(3) M. Bastick, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 538-543; M. Bastick, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 916-922.

(*Laboratoire de chimie M. P. C.,*
*Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les différentes variétés de phosphate de fer* $FePO_4$, *hydraté et anhydre.* Note (*) de MM. **Pierre Rémy** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation des deux variétés de $FePO_4$, $2H_2O$ : strengite et métastrengite, étude de leur déshydratation. Mise en évidence de variétés nouvelles de $FePO_4$; étude de leur réhydratation. Comparaison des résultats avec ceux obtenus antérieurement pour $AlPO_4$, $2H_2O$.

L'étude des phosphates d'aluminium, de fer et de chrome trivalents entreprise en collaboration avec d'Yvoire ([1]), a été poursuivie; la présente Note est relative au phosphate de fer $FePO_4$, $2H_2O$ qui existe à l'état naturel sous deux formes : strengite, orthorhombique et métastrengite, monoclinique.

Différents auteurs ont préparé ce composé dont le domaine d'existence a été précisé par Jameson et Salmon ([2]) au cours de leur étude du système $P_2O_5$-$Fe_2O_3$-$H_2O$. La réaction de $H_3PO_4$ sur $Fe_2Cl_6$ utilisée par de Schulten ([3]) a été reprise récemment par Kleber et Weiner ([4]); en opérant à l'autoclave, ils ont pu reproduire la strengite dont ils ont ensuite établi la structure.

*Préparations.* — Dans nos essais, le produit de départ est le phosphate monoferrique $Fe(H_2PO_4)_3$,

$$R = \frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = 3. \qquad (1)$$

Les suspensions aqueuses de ce sel donnent par hydrolyse prolongée (à 100° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant) et suivant leur concentration initiale $C_0$ (comptée en sel anhydre) :

— de la strengite si $C_0 < 1$ g/l;

— de la métastrengite si $C_0 > 85$ g/l;

— des mélanges des deux formes si $1 < C_0 < 85$ g/l.

La strengite (S) obtenue sous forme de cristaux oblongs de dimensions comprises entre 5 et 10 μ, a un diagramme X très voisin de celui de la strengite naturelle.

La métastrengite (MS I) recueillie après séchage à la température ambiante a une hydratation variable : 2,3 à 2,5 $H_2O$ par $FePO_4$. Lors d'un chauffage à la thermobalance (150°/h) la courbe enregistrée indique un départ d'eau de 40° jusqu'à 140°, température où apparaît un changement de pente et où la composition est à peu près celle du dihydrate.

Cette première variété (MS I) se présente sous forme de sphérules de 5 à 10 μ de diamètre composées de lamelles à extinction droite et à allongement négatif; le diagramme X présente des analogies avec celui de la métastrengite naturelle.

Par contre, nous préparons le dihydrate (MS II) en évaporant des mélanges $H_3PO_4 + Fe(NO_3)_3$, tels que $R \neq 3$, additionnés de $HNO_3$; le diagramme X est identique à celui de la métastrengite naturelle.

Divers traitements thermiques n'ont pas permis de réaliser la transformation : (MS I) → (MS II) mais des produits dont les diagrammes X sont intermédiaires entre ceux des deux formes ont été préparés, en particulier, en chauffant à 100° des mélanges $H_3PO_4 + Fe_2Cl_6$ tels que $R < 3$. Dans le cas de la métavariscite (MV), $AlPO_4$, $2H_2O$, obtenue également sous deux formes (I) et (II) par d'Yvoire ([5]), une amélioration progressive de la cristallisation (en prolongeant la durée de l'hydrolyse de solutions de $Al(OH)_3$ dans $H_3PO_4$) est observée correspondant à la transformation : (MV I) → (MV II).

*Déshydratations.* — Elles ont été effectuées, soit à 20°C sous vide en présence de $P_2O_5$, soit par chauffage (à 150°/h) à la thermobalance (T. B.); la déshydratation est presque totale à 210°, elle n'est complète qu'à 500°. Les résultats sont résumés dans le schéma ci-dessous :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (MS I) | vide 20°<br>140-210° (T. B.) | → | $FePO_4$ (I) | $\xrightarrow{210\text{-}550}$ | $FePO_4$ tridymite | $\xrightarrow{650}$ | $FePO_4$ quartz |
| (MS II) | vide 20°<br>140-210° (T. B.) | → | $FePO_4$ (II) | | | $\xrightarrow{650}$ | $FePO_4$ quartz |
| (S) | vide 20°<br>140-210° (T. B.) | → | $FePO_4$ (III) | $\xrightarrow{210\text{-}550}$ | $FePO_4$ tridymite | $\xrightarrow{650}$ | $FePO_4$ quartz |

Les trois hydrates donnent chacun une variété nouvelle de $FePO_4$ caractérisée par son diagramme X. Dans le cas de $FePO_4$ (I) les raies sont peu nombreuses et floues; la cristallisation évolue par chauffage et à 550° le produit a un diagramme X caractéristique d'une structure $FePO_4$ tridymite, identifiée par comparaison avec la structure $AlPO_4$ tridymite, connue; enfin à 650° apparaît la structure $FePO_4$ quartz, déjà observée. La variété $FePO_4$ tridymite n'a jamais été signalée, à notre connaissance, parmi l'ensemble des composés isotypes de la silice ($SiSiO_4$).

*Réhydratations.* — Elles ont été réalisées à 20° dans l'air humide :

— $FePO_4$ (I) reprend du poids (jusqu'à 1,6 $H_2O$ par $FePO_4$) mais sans modifications de structure cristalline; l'eau fixée est éliminée facilement;

— $FePO_4$ (II) préparé à 20° ou à 210° n'est pratiquement pas réhydratable; il en est de même pour $AlPO_4$ (A) pur provenant de (MV II);

— au contraire $FePO_4$ (III) donne la strengite dont l'eau doit par suite être considérée comme zéolithique; la réhydratation est d'autant plus rapide que $FePO_4$ (III) a été obtenu sous un vide plus poussé. Les courbes enregistrées à la thermobalance sont identiques pour les strengites initiales et celles provenant de réhydratations.

Il y a donc une différence nette avec $AlPO_4$ (B) provenant de la déshydratation de la variscite (V). La réhydratation de cette variété (B) s'arrête à un monohydrate $AlPO_4H_2O$; seuls des mélanges : (V) + (B), résultant de

déshydratations incomplètes, sont susceptibles de redonner le dihydrate initial.

Avec les mélanges $FePO_4$ (III) + $FePO_4$ tridymite, le retour à la strengite se fait d'autant plus difficilement qu'ils ont été obtenus à plus haute température; les raies des deux constituants disparaissent progressivement sur les diagrammes des produits en cours de réhydratations, cependant que les raies de la strengite sont de plus en plus visibles.

Des essais effectués sur $FePO_4$ tridymite (obtenu à 550°) n'ont pas permis de revenir à la strengite; de légères modifications sur le diagramme X sont seulement observées.

D'après la structure de la strengite ([4]) la disposition des molécules d'eau est telle qu'elles doivent pouvoir se déplacer avec une certaine facilité dans des sortes de couloirs à l'intérieur du cristal. Ainsi s'expliquerait le caractère totalement ou partiellement zéolithique de l'eau, respectivement dans la strengite et dans la variscite.

Les distances réticulaires de deux variétés de phosphates de fer anhydre sont données ci-après en angströms :

$FePo_4$ (III) : 5, 47 fff; 5 29 FF; 4,60 F; 4,36 F; 4,22 F; 4,14 F; 3,82 fff; 3,73 mF; 3,65 FFF; 3,33 f; 3,17 m;

$FePO_4$ tridymite : 4,38 FFF; 4,21 FF; 3,89 FF; 3,77 fff; 3,56 fff; 3,31 mF; 3,23 f; 3,16 f; 3,08 m; 3,04 m : 2,61 m; 2,53 mF; 2,43 m; 2,36 mF; 2,17 f; 2,12 mf;

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) F. d'Yvoire, *Thèse*, Paris, 1961; A. Boullé et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 531; P. Rémy et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2213.

([2]) R. F. Jameson et J. E. Salmon, *J. Chem. Soc.* (London), 1954, p. 28-34.

([3]) A. de Schulten, *Comptes rendus*, 98, 1884, p. 1583.

([4]) W. Kléber et K. L. Weiner, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 90, 1958, p. 253-284.

([5]) F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 414.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'anhydride homophtalique sur le ferrocène.* Note (*) de M. **Jacques Boichard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du ferrocène sur l'anhydride homophtalique donne deux acides : $FcCOC_6H_4CH_2CO_2H_{(o)}$ [1] F 171-172° et $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ F 175-176°. La synthèse de F 175-176° a été réalisée par action de l'acide *o*-iodobenzoïque sur la ferrocénoylacétone.

Pour tenter de synthétiser des ferrocobenzosubérones, nous avons étudié, dans une précédente Note [2], l'action de l'anhydride homophtalique sur le ferrocène. Cette réaction nous avait conduits à deux acides-cétones isomères, F 171-172° et F 175-176°, pour lesquels nous avions proposé respectivement les structures $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ et $FcCOC_6H_4CH_2CO_2H_{(o)}$. Cette hypothèse s'appuyait sur la synthèse directe de l'un de ces acides, F 175-176°, par la méthode d'Arndt-Eistert au départ de $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$. Il nous est apparu que cette détermination de structure soulevait de graves critiques. Notre raisonnement supposait, en effet, que la réaction du diazométhane sur le composé obtenu dans l'action de $PCl_3$ sur $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$ conduisait normalement à la diazocétone $FcCOC_6H_4COCHN_{2(o)}$, sans allongement de chaîne au niveau de la fonction cétone. Cette hypothèse était, *a priori*, conforme à certaines données de la littérature : Bachmann et Sheehan [3] signalent, en effet, que le chlorure de l'acide fluorénone-carboxylique-4 réagit sélectivement au niveau du carbonyle acide selon Arndt-Eistert bien que la fluorénone elle-même subisse un agrandissement de cycle par le diazométhane. La généralité de cette sélectivité n'a pas été démontrée et, d'autre part, nous avons indiqué [2] que le dérivé obtenu dans l'action de $PCl_3$ sur $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$ répond à la formule brute $C_{18}H_{13}O_3PCl_2Fe$. Ce dernier composé peut correspondre à un anhydride mixte [2], mais sa structure reste hypothétique et il en va de même pour les composés qui en dérivent.

Nous avons alors recherché une synthèse directe non équivoque de l'acide $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ (II). La méthode utilisée s'inspire de celle signalée par Horeau et Jacques [4] dans un cas analogue. Elle utilise au départ la ferrocénoylacétone (III) obtenue par action de l'acétylferrocène sur l'acétate d'éthyle en présence de méthylate de sodium [5]. La condensation de (III) sur l'acide *o*-bromobenzoïque a échoué entre nos mains, mais, par contre, l'action de l'acide *o*-iodobenzoïque conduit à un dérivé F 176°, identique à l'un des acides obtenus selon (A) (point de fusion du mélange inchangé et spectres dans l'infrarouge identiques). Cet acide ne peut être que $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$. Il faut donc admettre que la voie (B), que nous avions signalée antérieurement, conduit au même acide.

(B) FcH —(+ An. Pht.)→ $FcCOC_6H_4CO_2H_{(o)}$ —($PCl_3$, $CH_2N_2$ / Ag, $H_2O$)→ (II)

FcH ⟶ $FcCOCH_2COCH_3$ (III) —($+ IC_6H_4CO_2H_{(o)}$)→ (II)

(A) FcH —(+ An. H. Pht.)→ $FcCOC_6H_4CH_2CO_2H_{(o)}$ (I) + $FcCOCH_2C_6H_4CO_2H_{(o)}$ (II)

(II) ⇌ $FcC(OH){=}CHC_6H_4CO_2H_{(o)}$ → Isocoumarine (IV)

Cette dernière structure est d'ailleurs plus conforme aux propriétés respectives des acides (I) et (II). L'acide (II) donne, en effet, facilement, par déshydratation, un composé ($C_{19}H_{14}O_2Fe$) qui présente les propriétés d'une isocoumarine [6] et qui ne peut être une ferrocobenzocyclohepta-dione ainsi que nous l'avions supposé primitivement [2]. Cette α-ferrocényl isocoumarine ($C_{19}H_{14}O_2Fe$) (IV) présente deux points de fusion F 132° et F 140-141° et résulte d'une cyclisation de la forme énolique de (II). Les données spectrales confirment d'ailleurs ces différentes structures.

*En résumé*, le composé F 171-172° correspond à l'acide *o*-ferrocénoyl-phénylacétique (I) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) aiguilles rouge grenat; il peut être réduit par la méthode de Clemmensen en acide *o*-ferrocénylméthylphénylacétique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 112-114°. Le composé F 175-176° correspond à l'acide α-ferrocénoyl *o*-toluique (II) ($C_{19}H_{16}O_3Fe$) aiguilles orange [ester méthylique ($C_{20}H_{18}O_3Fe$) F 116°]; (II) a également été réduit en acide ferrocénylméthyl *o*-toluique ($C_{19}H_{18}O_2Fe$) F 138°.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Fc = $C_5H_5FeC_5H_4$—.

(2) J. BOICHARD et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1337.

(3) W. E. BACHMANN et J. SHEEHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2687.

(4) A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 53.

(5) V. WEINMAYR, *Naturwissenschaften*, 45, 1958, p. 311.

(6) M. Jacques nous a signalé la facilité de formation des isocoumarines à partir d'acides tels que (II).

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'une alcoyl-4 $\Delta_2$ thiazoline optiquement active.* Note (*) de MM. **Jean Roggero** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de nos travaux sur le cycle thiazolinique nous avons entrepris la synthèse d'une alcoyl-4 $\Delta_2$ thiazoline optiquement active. Nous avons choisi l'éthyl-4 parce qu'elle est préparable à partir de l'amino-2 butanol-1 commercial ([1]).

Il était donc nécessaire de procéder à la résolution de cet aminoalcool; nous l'avons réalisée à l'aide de son L (+)-tartrate acide.

89 g (1 mole) d'amino-2 butanol-1 et 150 g (1 mole) d'acide L-tartrique sont dissous dans 1 l d'alcool et le mélange porté à l'ébullition jusqu'à dissolution totale. Après 48 h de repos à température ambiante on essore les cristaux de tartrate qui sont recristallisés une première fois dans 5 l d'alcool. La rotation spécifique du produit obtenu (solution aqueuse à 5 % et à 22° C) est de + 11°,5 à + 11°,9. Une seconde recristallisation dans 2 l d'alcool abaisse cette valeur à + 10°,5. Ce nombre ne peut plus être modifié par de nouvelles cristallisations. L'observation microscopique des cristaux permet de suivre très facilement cette purification. On obtient ainsi environ 100 g de L (+)-tartrate de (—)-amino-2 butanol-1.

La méthode indiquée par Barrow et Ferguson ([2]) pour récupérer le tartrate de la forme dextrogyre de l'aminoalcool (dans le cas du valinol) donne un rendement très faible en produit encore impur, $[\alpha]_D^{21}$ + 25°,2.

Les dérivés N-benzoylés des deux aminoalcools ont été préparés par action du chlorure de benzoyle sur les tartrates, en présence de carbonate de sodium. Les rotations spécifiques (en solution alcoolique à 5 % et à 23° C) sont respectivement de + 37°,5 pour le N-benzoyl (—)-amino-2 butanol-1 et de —32°,6 pour le N-benzoyl (+)-amino-2 butanol-1, ce qui prouve la moins grande pureté de ce dernier.

Pour récupérer le (—)-amino-2 butanol-1 nous avons soumis à l'entraînement à la vapeur un mélange en solution aqueuse de 60 g (0,25 mole) de tartrate et 35 g de potasse. L'aminoalcool étant très difficilement entraîné il faut un gros volume de distillat (9 à 10 l) pour que celui-ci ne soit plus que faiblement alcalin. Ce distillat est alors évaporé lentement sous pression réduite et le résidu distillé.

Le rendement est de 10 g (0,112 mole, 45 %); une grande partie du produit n'a donc pas été entraînée. Le (—)-amino-2 butanol-1 bout à 91-92° sous 40 mm. Stoll ([3]) qui a préparé ce composé par hydrogénation catalytique de son dérivé benzylaminé indique 80° sous 11 mm. Dans un tube de 5 cm le (—)-amino-2 butanol-1 présente une rotation de —4°,65 à 21° C. Stoll indique —4°,66 à 20° C.

La synthèse de l'éthyl-4 $\Delta_2$ thiazoline a été faite selon la méthode classique de Wenker ([4]) : formation du formylamide de l'amine et action du pentasulfure de phosphore sur cet amide :

$$NH_2—CH(C_2H_5)—CH_2OH + HCOOH \longrightarrow H—CO—NH—CH(C_2H_5)—CH_2OH$$

$$HCO—NH—CH(C_2H_5)—CH_2OH \xrightarrow{P_2S_5} \text{(H)(C}_2\text{H}_5\text{)C—N=CH—S—CH}_2 \text{ (cycle)}$$

Le rendement est de 23 % (sur des quantités de l'ordre de 1 mole il est en général de 50-60 %).

L'éthyl-4 $\Delta_2$ thiazoline présente dans un tube de 5 cm et à 19° C une rotation de + 70°,80 pour la raie D. Son point d'ébullition est de 157-159° alors que le racémique bout à 163-164°.

Nous avons l'intention de faire étudier les propriétés toxicologiques comparées de la (+)-éthyl-4 et de la *dl*-éthyl-4 $\Delta_2$ thiazolines.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) Commercial Solvents Corporation.

([2]) F. Barrow et G. W. Ferguson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 410.

([3]) A. Stoll, J. Peyer et A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 929.

([4]) J. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1079.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réaction de Sommelet.* Note de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction découverte par Sommelet en 1915 ([1]), qui permet la préparation d'aldéhydes à partir de dérivés halogénés en passant par l'intermédiaire de leur produit d'addition avec l'hexaméthylène-tétramine, n'a pas encore reçu une explication indiscutable. Elle se représente globalement par les deux réactions successives :

$$R—CH_2X + C_6H_{12}N_4 \rightarrow [C_6H_{12}N_4—CH_2—R]^+X^- + \text{eau}$$
$$\rightarrow 5CH_2O + NH_2—CH_3.HX + RCHO + 3NH_3.$$

Étudiant la formation de benzaldéhyde par ce procédé, Sommelet et plus tard Graymore ([2]) ont montré que le chlorhydrate de benzylamine, chauffé en solution aqueuse avec de l'hexaméthylène-tétramine, donnait également naissance avec de bons rendements à la benzaldéhyde. La benzylamine étant, comme l'a montré Delépine, l'un des produits de décomposition en milieu acide du composé quaternaire formé entre l'hexaméthylène-tétramine et le chlorure de benzyle, Angyal ([3]) a supposé que, dans les conditions de la réaction, ce composé quaternaire se dissociait en ses éléments, et que la réaction de base serait le transfert d'un atome d'hydrogène (ion hydride H ) vers un composé ammonocarbonium formé par combinaison en milieu faiblement acide d'ammoniac et de formol :

$$C_6H_5—\underset{\underset{H}{|}}{CH}—NH_2 + R—\overset{+}{NH}=CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH=NH_2^+ + R—NH—CH_3.$$

Une étude cinétique de la réaction du sulfite de sodium sur le composé d'addition correspondant au chloracétate de sodium, dont la structure est fort probablement la suivante :

```
                   CH₂———N
                  /      /  \
                 /    CH₂     \
           ⊕    /    /          \
 ⁻₂OC—CH₂—N—CH₂—N<               CH₂
                \    \          /
                 \    CH₂     /
                  \      \  /
                   CH₂———N
```

nous a conduit à admettre que le premier stade de la réaction est la rupture d'une des trois liaisons C—N voisines de l'azote quaternaire, rupture donnant naissance à un ion carbonium capté ensuite par le sulfite présent. L'analyse des courbes de vitesse de cette réaction montre que la formation d'ion carbonium est réversible, ce qui est en accord avec la stabilité de

ces composés quaternaires. La réaction pourrait donc être représentée par les formules ci-dessous :

$CH_2CO_2^-$ / $\oplus N$ / $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$ $\rightleftarrows$ $CH_2CO_2^-$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$ $CH_2^{\oplus} + SO_3^{=}$ $\rightarrow$ $CH_2CO_2^-$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N $CH_2SO_3^-$ / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$

La présence en faibles quantités d'ions carboniums dans les solutions aqueuses de composés quaternaires de l'hexaméthylène-tétramine nous incite à expliquer la réaction de Sommelet par un mécanisme assez différent de celui proposé par Angyal : cet ion carbonium serait capable d'arracher un atome d'hydrogène au premier carbone du radical attaché à l'azote quaternaire pour créer par ce transfert un nouvel ion carbonium, dérivé cette fois d'un aldéhyde et libérant ensuite celui-ci par hydrolyse suivant les réactions :

$CH_2—C_6H_5$ / $\oplus N$ / $CH_2$ $CH_2$ $CH_2$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$ $\rightleftarrows$ $CH_2—C_6H_5$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N $CH_2^{\oplus}$ / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$

$\rightarrow$ $\overset{\oplus}{C}H—C_6H_5$ / N / $CH_2$ $CH_2$ / N $CH_3$ / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$ $\xrightarrow{H_2O}$ $C_6H_5—CHO$ + NH / $CH_2$ $CH_2$ / N $CH_3$ / $CH_2$ $CH_2$ / N N / $CH_2$

Ce schéma implique certaines caractéristiques d'ordre cinétique :

La constante de vitesse de réaction devrait être indépendante de la concentration du composé quaternaire (réaction du premier ordre) ainsi que du pH, car la proportion d'ion carbonium en est elle-même indépendante. De plus, dans les conditions où le composé quaternaire est détruit, la réaction de Sommelet ne devrait pas avoir lieu.

Ces caractéristiques ont pu être vérifiées expérimentalement.

Bien qu'aux pH supérieurs à 6,0, une réaction parasite détruise le composé quaternaire avec formation de méthylène-benzylamine qui décante et se soustrait ainsi à la réaction, ce qui réduit d'autant le rendement final en benzaldéhyde, on vérifie que la réaction de Sommelet se réalise en même temps que la réaction parasite, à la même vitesse qu'aux pH plus faibles.

Aux pH inférieurs à 5,0 intervient une autre complication due à la dissociation du composé quaternaire suivant la réaction équilibrée :

$$6H_2O + [C_6H_{12}N_4—CH_2—C_6H_5]^+ + 3H^+ \rightleftarrows C_6H_5—CH_2—NH_3^+ + 3NH_4^+ + 6CH_2O.$$

Cette dissociation demande une quinzaine de minutes à 75°; la réaction de Sommelet se ralentit donc progressivement, ce qui est bien vérifié par l'expérience. On peut porter sur un graphique en fonction du pH les rendements expérimentaux et les valeurs calculées pour une même durée de réaction d'après la constante de l'équilibre de dissociation, en prenant pour base une constante de vitesse déduite d'une expérience à pH 5, d'une durée de 30 mn à 77°. Pour les pH supérieurs à 6,0, le rapport des deux constantes de vitesse monomoléculaires conduisant respectivement à la méthylène-benzylamine et à la benzaldéhyde est déduit des nombres expérimentaux.

Tandis que les courbes pour des durées de réaction de 30 mn et de 1 h à 77° concordent bien avec l'expérience, on note un léger désaccord pour la courbe correspondant à 4 h de réaction. Ce désaccord est dû en partie à une faible destruction, dans les conditions de la réaction, de la benzaldéhyde formée; il peut provenir aussi de la formation parasite d'une petite quantité de méthylbenzylamine.

D'autres expériences montrent qu'au départ de benzylamine et d'hexaméthylène-tétramine, la réaction est moins rapide, les valeurs obtenues concordant bien avec celles qu'on peut calculer.

Le mécanisme proposé rend compte des faits expérimentaux actuellement connus qualitativement et quantitativement.

(1) Sommelet, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 17, 1915, p. 82 et (4), 23, 1917, p. 96.

(2) Graymore, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 293.

(3) Angyal et coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2700; 1950, p. 2141 et 1953, p. 1742.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à la série du biphényle.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Jean-Claude Brunie**, présentée par M. Marcel Delépine.

Obtention de dihydrobiphényles par cyclodéshydratation de méthylcétones γ-éthyléniques δ-arylées; déshydrogénation ultérieure en hydrocarbures biphényliques.

Les alcoylvinylarylcarbinols (I), obtenus par action du chlorure de vinylmagnésium sur les cétones arylaliphatiques (II), sont traités par l'acétylacétate d'éthyle selon Carroll et transformés en cétones γ-éthyléniques (III).

Soumises à l'action de l'acide polyphosphorique, les cétones (III) subissent une cyclodéshydratation donnant un mélange de deux hydrocarbures isomères qui sont des *trialcoyl*-2.3.4′ *dihydrobiphényles* (IV *a*) et (IV *b*).

$$R'-C_6H_4-C(CH_2-R)(OH)-CH=CH_2 \quad \text{(I)}$$

$$R'-C_6H_4-CO-CH_2-R \quad \text{(II)}$$

$$R'-C_6H_4-C(CH_2-R)=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \quad \text{(III)}$$

R, $CH_3$, $R'-C_6H_4-$ (IV *a*)

R, $CH_3$, $R'-C_6H_4-$ (IV *b*)

$$C_6H_5-CO-CH(CH_3)_2 \quad \text{(V)}$$

$$C_6H_5-C(CH(CH_3)_2)(OH)-CH=CH_2 \quad \text{(VI)}$$

$$C_6H_5-C(CH(CH_3)_2)=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \quad \text{(VII)}$$

$H_3C$, $CH_3$, $CH_3$, $C_6H_5-$ (VIII)

R, HO, $CH_3$, $R'-C_6H_4-$ (IX)

$H_3C$, $CH_3$, OH, $CH_3$, $C_6H_5-$ (X)

R, $CH_3$, $R'-C_6H_4-$ (XI)

La présence des deux isomères (IV *a*) et (IV *b*), ainsi que leurs pourcentages, ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur; mais ces isomères sont incomplètement séparés par distillation.

D'autre part, si l'on utilise une cétone telle que l'isobutyrophénone (V) qui possède un seul hydrogène disponible en α du groupe carbonyle, on obtient successivement les composés (VI) et (VII) et finalement un seul hydrocarbure (VIII) comme le montre la chromatographie en phase vapeur.

La formation des hydrocarbures (IV *a*) et (IV *b*) peut s'expliquer en supposant la formation intermédiaire de l'alcool (IX) qui se déshydraterait ensuite dans les deux sens possibles, alors que (X) n'aurait qu'une seule possibilité (toute transposition étant écartée).

En déshydrogénant sur soufre les hydrocarbures (IV *a*) et (IV *b*), on aboutit aux trialcoyl-2.3.4′ biphényles (XI), oxydables en acides correspondants, ce qui confirme la constitution des hydrocarbures.

*Phényl*-3 *butène*-1 *ol*-3 $C_{10}H_{12}O$ (I, R = R′ = H). Liquide, $É_{10}$ 95°; $d_4^{25}$ 0,998; $n_D^{25}$ 1,530; Rdt 65 %; composé déjà signalé ([1]).

*P. tolyl*-3 *butène*-1 *ol*-3 $C_{11}H_{14}O$ (I, R = H; R′ = $CH_3$). Liquide, $É_{15}$ 117°; $d_4^{25}$ 0,980; $n_D^{25}$ 1,5260; Rdt 70 %; composé déjà signalé ([2]).

*Phényl*-3 *pentène*-1 *ol*-3 $C_{11}H_{14}O$ (I, R = $CH_3$; R′ = H). Liquide, $É_{18}$ 111°; $d_4^{25}$ 0,995; $n_D^{25}$ 1,5262; Rdt 75 %.

*Phényl*-3 *méthyl*-4 *pentène*-1 *ol*-3 $C_{12}H_{16}O$ (VI). Liquide, $É_{18}$ 119°; $d_4^{25}$ 0,978; $n_D^{25}$ 1,5212; Rdt 84 %.

*Phényl*-6 *heptène*-5 *one*-2 $C_{13}H_{16}O$ (III, R = R′ = H). Liquide, $É_1$ 117°; $d_4^{25}$ 0,985; $n_D^{25}$ 1,536; Rdt 66 %; *semicarbazone*, F 159°.

*P. tolyl*-6 *heptène*-5 *one*-2 $C_{14}H_{18}O$ (III, R = H; R′ = $CH_3$). Liquide, $É_7$ 155°; $d_4^{25}$ 0,974; $n_D^{25}$ 1,5365; Rdt 50 %; *semicarbazone*, F 167°.

*Phényl*-6 *octène*-5 *one*-2 $C_{14}H_{18}O$ (III, R = $CH_3$; R′ = H). Liquide, $É_{0,2}$ 100°; $d_4^{25}$ 0,965; $n_D^{25}$ 1,5231; Rdt 61 %; *semicarbazone*, F 108°.

*Phényl*-6 *méthyl*-7 *octène*-5 *one*-2 $C_{15}H_{20}O$ (VII). Liquide, $É_{0,3}$ 101°; $d_4^{25}$ 0,947; $n_D^{25}$ 1,5100; Rdt 79 %; *semicarbazone*, F 139°.

*Méthyl*-3 (*dihydro*-3.6 *et* 2.6) *biphényle* $C_{13}H_{14}$ (IV, R = R′ = H). Liquide, $É_{14}$ 126-130°; Rdt 70 %; la fraction $É_{14}$ 129-130° contient 3 et 97 % de chaque isomère; $d_4^{20}$ 0,995; $n_D^{20}$ 1,584; par déshydrogénation, donne le *méthyl*-3 *biphényle*, Rdt 93 %; liquide, $É_4$ 104-105°; $d_4^{22}$ 1,010; $n_D^{22}$ 1,5916, le spectre infrarouge est superposable à celui déjà publié ([3]); par oxydation permanganique, cet hydrocarbure conduit à l'*acide biphénylcarboxylique*-3, F 161°.

*Diméthyl*-3.4′ (*dihydro*-3.6 *et* 2.6) *biphényle* $C_{14}H_{16}$ (IV, R = H; R′ = $CH_3$). Liquide, $É_4$ 119-125°; Rdt 63 %; la fraction $É_4$ 124-125° contient respectivement 12 et 88 % de chaque isomère; $d_4^{25}$ 0,981; $n_D^{25}$ 1,5740; déshydrogéné en *diméthyl*-3.4′ *biphényle* qu'on transforme, par oxydation, en *acide biphénylcarboxylique*-3.4′, F 330° (litt. F 334°).

*Diméthyl*-2.3 (*dihydro*-3.6 *et* 2.6) *biphényle* $C_{14}H_{16}$ (IV, R = $CH_3$; R′ = H). Liquide, $É_{20}$ 135-142°; Rdt 56 %; la fraction $É_{20}$ 142° renferme respectivement 31 et 69 % de chaque isomère; $d_4^{25}$ 0,994; $n_D^{25}$ 1,5747; par déshydrogénation, donne le *diméthyl*-2.3 *biphényle*, F 41°, en accord avec la littérature ([4]).

*Triméthyl*-2.2.3 *dihydro*-3.6 *biphényle* $C_{15}H_{18}$ (VIII). Liquide, $É_{18}$ 153-154°; $d_4^{25}$ 0,993; $n_D^{25}$ 1,560; Rdt 69 %; composé n'ayant pu être déshydrogéné.

(1) V. Bal'yan, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 24, 1954, p. 501.

(2) I. Lebedeva et A. Nishnina, *Zhur. Obshchei. Khim*, 25, 1955, p. 1507.

(3) G. Cannon et M. Sutherland, *Spectrochimica Acta*, 4, 1950, p. 286.

(4) A. Johnson, *Chem. Soc.*, 1957, p. 4155.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les « pseudohypochlorites » d'aryle.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Mir Hedayatullah**, présentée par M. Marcel Delépine.

**Modes de préparation et étude structurale de « pseudohypochlorites » dérivés de phénols trisubstitués en positions 2, 4, 6 par des groupements électropositifs.**

L'action ménagée du chlore ou des agents chlorurants sur les monophénols ayant des positions libres en ortho ou en para du groupe hydroxyle, tend à remplacer tout d'abord les atomes d'hydrogène qui occupent ces positions, par des atomes de chlore [(1) à (4)].

La chloruration de phénols trisubstitués en positions 2, 4, 6 par des atomes ou des groupements électronégatifs, respectivement atomes de chlore, de brome et groupes sulfamides conduit tout d'abord, suivant les moyens mis en œuvre et la nature des substituants, tantôt à des chlorophénols tétra ou pentasubstitués, tantôt à des composés cycliques chlorés exempts de fonctions phénoliques et dérivant, soit de la chloro-6 cyclohexadiène-2.4 one-1 (A), soit de la chloro-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 (B) (5), (6).

x A =O x x Cl        x B =O Cl x x

Les conditions dans lesquelles se forment les composés de ces deux types ont été précisées et l'on a montré que les chloro-6 cyclohexadiènes-2.4 ones-1 ou pseudohypochlorites d'aryle peuvent être obtenues, soit par action du chlore moléculaire sur les phénates métalliques en suspension dans des solvants inertes, soit par l'action des solutions d'acide hypochloreux sur les solutions des phénols dans des solvants organiques non miscibles à l'eau, soit encore par action des hypochlorites d'alcoyle sur ces phénols [(5) à (9)].

Nous avons constaté que les réactions précédentes, appliquées au mésitol, phénol possédant en positions 2, 4, 6 des restes méthyle, conduisent à une transformation complexe avec carbonisation, sans qu'il soit possible d'isoler intermédiairement le pseudohypochlorite d'aryle ou son isomère.

En mettant en œuvre, par contre, le tritertiobutyl 2.4.6-phénol dont les trois substituants sont des groupes alcoyle encombrants, nous avons obtenu le pseudohypochlorite correspondant ou chloro-6 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.4 one-1.

C'est ainsi, par exemple, que les solutions tétrachlorocarboniques de tritertiobutylphénol, au contact d'hypochlorite de butyle tertiaire se colorent intensément en jaune et qu'on sépare, par évacuation du solvant

à basse température, un composé fondant après recristallisation dans le pentane, à 70°C :

R  
R— =O  R = —C($CH_3$)$_3$  
R Cl

Analyse : calculé %, C 72,81; H 9,84; Cl 11,94; trouvé %, C 72,76; H 9,78; Cl 12,05.

La structure de ce composé a été établie par l'examen de son spectre d'absorption dans l'infrarouge, qui révèle la présence d'un ensemble de vibrations caractéristiques du cycle hexadiénonique à 5,92 et 6,05 μ (bandes C=O et C=C), et de son spectre d'absorption dans l'ultraviolet déterminé sur la solution dans le chloroforme; le maximum d'absorption se situe à 326 mμ avec un coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon = 1800$.

Alors que les pseudohypochlorites dérivés des phénols polysubstitués par des groupements électronégatifs réagissent instantanément avec les solutions neutres ou acides des iodures alcalins, avec mise en liberté d'iode et formation du phénol, le pseudohypochlorite de tritertiobutyl-2.4.6 phényle ne réagit que lentement avec ces solutions. Ceci peut s'expliquer par la conjonction des deux effets inducteurs positifs de l'atome de chlore et du groupe tertiobutyle.

Maintenu vers 0°, en flacon fermé, à l'abri de la lumière, le nouveau composé se conserve pendant plusieurs mois sans subir aucune altération; par contre, à température ordinaire et à la lumière du jour, il subit une transformation en son isomère para (F 96°) en même temps qu'une décomposition avec libération, entre autres de gaz chlorhydrique. L'isomère para, ou chloro-4 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.5 one-1 se forme directement par action du chlore sur le tritertiobutylphénol [10]; son spectre d'absorption dans l'ultraviolet montre un maximum à 250 mμ avec un $\varepsilon \doteq 8\,950$.

Le ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol conduit aussi à un pseudohypochlorite, la chloro-6 ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 cyclohexadiène-2.4 one-1 (F 65°), composé moins stable que le pseudohypochlorite décrit précédemment.

R  
$CH_3$— =O  R = —C($CH_3$)$_3$  
R Cl

Analyse : calculé %, C 70,70; H 9,09; Cl 13,92; trouvé %, C 70,65; H 9,15; Cl 13,90.

La lumière ultraviolette le transforme rapidement en son isomère para, ou chloro-4 ditertiobutyl-2.6 cyclohexadiène-2.5 one-1 (F 103°) qui se forme directement par action du chlore sur le phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone [11].

Les spectres d'absorption de ce pseudohypochlorite et de son isomère para présentent les caractéristiques suivantes :

— dans l'infrarouge :
  — isomère ortho : $\lambda$ (C=O) 5,92 $\mu$, $\lambda$ (C=C) 6,05 $\mu$;
  — isomère para : $\lambda$ (C=O) 5,98 $\mu$, $\lambda$ (C=C) 6,1 $\mu$;
— dans l'ultraviolet (en solution chloroformique) :
  — isomère ortho : $\lambda_{max} = 330$ m$\mu$, $\varepsilon = 1\,700$;
  — isomère para : $\lambda_{max} = 250$ m$\mu$, $\varepsilon = 7\,900$.

(1) S. GOLDSCHMIDT, R. ENDRES et R. DIRSCH, *Ber.*, 58, 1925, p. 572.
(2) M. ANBAR et D. GINSBURG, *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 926-956.
(3) B. F. CLARK, *Chem. News*, 143, 1931, p. 265.
(4) D. GINSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2723.
(5) R. FORT, *Ann. Chim.*, 1959, p. 203-247.
(6) M. HEDAVATULLAH, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, mai 1961.
(7) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 340.
(8) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 124.
(9) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1132.
(10) E. MÜLLER, K. LEY et W. KIEDAISCH, *Ber.*, 87, 1954, p. 1615.
(11) Brevet allemand n° 936.684, 1955 et *Chemical abstract*, 53, 1959, p. 7055.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme réactionnel de la déshydratation catalytique de l'amino-2-éthanol précisé par chromatographie.* Note (*) de MM. **Armand Lattes, Alain de Savignac**, et **Jules Carles**, présentée par M. Georges Champetier.

Voici présenté l'ensemble du mécanisme réactionnel de la réaction catalytique amino-2-éthanol → pipérazine que la chromatographie sur papier révèle beaucoup plus complexe qu'on ne le supposait.

La déshydratation catalytique des amino-2-éthanols a été surtout réalisée dans le cas des dérivés N-substitués de la série aromatique [1], [2], [3] et pour l'amino-2-éthanol lui-même en faisant intervenir des composés intermédiaires, des acides en particulier [4], [5], [6]. Appliquant la méthode mise au point par l'un d'entre nous [3] nous avons dirigé des vapeurs d'amino-2-éthanol sur un catalyseur, l'alumine activée « Prolabo ».

A 350°, nous avons recueilli un produit brut que nous avons pu séparer par distillation à la pression atmosphérique en quatre fractions grossières dont la quatrième représente l'amino-2-éthanol n'ayant pas réagi.

La composition de ces fractions est difficile à identifier, car, à la distillation, les produits s'entraînent mutuellement. Pour les séparer et les identifier, nous avons eu recours à la chromatographie [7].

Avec, comme solvant, du butanol acétique saturé d'eau et, comme révélateur, une solution alcoolique d'isatine, nous avons pu mettre en évidence, par chromatographie monodimensionnelle, dans la fraction I, onze produits de $R_f$ 0,20, 0,21, 0,23, 0,31, 0,35, 0,37, 0,39, 0,42, 0,47, 0,56 et 0,62; dans la fraction II, huit produits présents dans la fraction I; dans la fraction III, quatre produits présents dans les précédentes fractions. La première fraction contient donc l'ensemble des produits de la réaction et présente, du point de vue analytique, le principal intérêt.

Dans cette fraction, nous avons pu identifier avec certitude

| | $R_f$. | Coloration. |
|---|---|---|
| Éthylène diamine | 0,20 | Marron clair |
| Pipérazine | 0,21 | Bleu |
| Diméthyl-2.5-pipérazine | 0,23 | Rose |
| Amino-2-éthanol | 0,31 | Rose violacé |
| Morpholine | 0,39 | Bleu |
| Pyrrole | 0,47 | » |

Quant aux deux taches situées immédiatement après celle du pyrrole, de coloration bleue et de $R_f$ 0,56 et 0,62, elles apparaissent également dans la chromatographie du pyrrole commercial, ou même du pyrrole pur tant soit peu ancien : elles représentent vraisemblablement un produit de décomposition du pyrrole.

Une tache rose de $R_f$ 0,42, paraît être de la pyrazine : en effet, une nouvelle expérience effectuée avec le même amino-2-éthanol, mais à 500°, nous a permis d'isoler un produit cristallisé présentant les caractéristiques physiques de la pyrazine et donnant en chromatographie cette même tache.

L'ensemble des composés identifiés nous a permis de dégager, parmi toutes les réactions qu'il est possible d'envisager, l'essentiel du mécanisme réactionnel.

La déshydratation catalytique se réalise de deux manières :

1° entre deux molécules d'amino-2-éthanol :

$$\begin{matrix} H_2N-CH_2-CH_2OH \\ HOCH_2-CH_2-NH_2 \end{matrix} \rightleftharpoons HN\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}NH + 2H_2O,$$

réaction que nous indiquons comme réversible, car, dans une expérience secondaire où nous avons dirigé des vapeurs d'hydrate de pipérazine sur de l'alumine à 350°, nous avons observé la formation d'amino-2-éthanol [7];

2° sur une seule molécule, suivant deux processus possibles aboutissant soit à la vinylamine, soit à l'éthylène imine

$$H_2N-CH_2-CH_2OH \rightarrow H_2N-CH=CH_2 + H_2O \quad \text{ou bien} \quad \underset{\diagdown NH \diagup}{CH_2-CH_2} + H_2O.$$

La vinylamine peut en effet, soit se dimériser, ce qui conduirait à la pipérazine, soit subir la transposition énaminique en donnant l'éthylidène imine $H_2N-CH=CH_2 \rightleftharpoons HN=CH-CH_3$ qui peut à son tour soit se trimériser, soit s'hydrolyser $HN=CH-CH_3 \rightarrow NH_3 + CH_3-CHO$.

L'éthylidène imine se décompose à la manière de l'oxyde d'éthylène en donnant $=CH_2 + HN=CH_2$ qui peut se polymériser :

$$6HN=CH_2 \rightarrow \text{urotropine} + 2NH_3.$$

Bien que ces deux polymères n'apparaissent pas dans les 11 taches révélées par l'isatine, leur formation peut être considérée comme très probable.

En dehors des réactions de déshydratation, on observe également une réaction de crackage de l'amino-2-éthanol

$$H_2N-CH_2-CH_2OH \rightarrow NH_3 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}.$$

L'oxyde d'éthylène formé dans cette réaction peut, ou bien s'isomériser en acétaldéhyde, ou bien réagir sur l'amino-2-éthanol pour aboutir à la diéthanolamine

$$H_2N-CH_2-CH_2OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow HN\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2OH \\ \diagdown CH_2-CH_2OH \end{matrix}$$

dont la déshydratation ultérieure explique la présence de morpholine

$$HN\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2OH \\ \diagdown CH_2-CH_2OH \end{matrix} \rightarrow HN\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup \end{matrix}O + H_2O$$

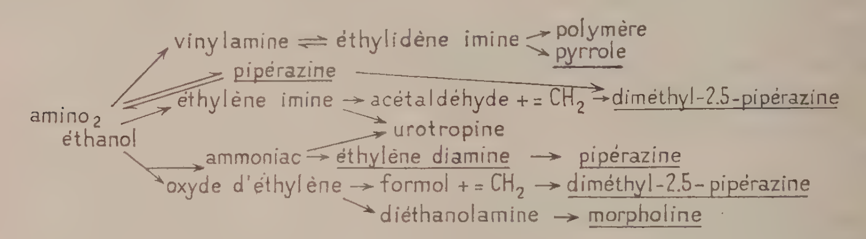
ou enfin se décomposer en donnant $CH_2O + {=}CH_2$.

Enfin, des réactions se produisent entre les divers corps apparus au cours de ces réactions. L'intervention des radicaux méthylants permet d'expliquer la formation de la diméthyl-2.5-pipérazine par méthylation de la pipérazine. L'ammoniac peut réagir soit sur l'acétaldéhyde et conduire au pyrrole, soit sur le formol et conduire à l'urotropine, soit sur l'amino-2-éthanol qui se déshydrate et conduire à l'éthylène diamine

$$NH_2-CH_2-CH_2OH + NH_3 \rightarrow NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 + H_2O$$

qui peut se transformer en pipérazine dans les conditions de l'expérience.

La plupart de ces réactions ont pu être résumées dans le tableau suivant où sont soulignés les corps mis en évidence par chromatographie.




(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. Bain et C. Pollard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 532.
(2) J. K. Jurev et L. F. Gorin, d'après J. *Gen. Chem*, 1954, p. 679-686.
(3) A. Lattes, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1960.
(4) Brevet Rhône-Poulenc, B. F. n° 595.430, décembre 1947.
(5) F. Garelli et G. Racciu, *Att. Acad. Sc. Torino*, 69, 1934. p. 162-165.,
(6) Brevet britannique n° 762.625, 28 novembre 1956.
(7) A. de Savignac, A. Lattes et J. Carles. *J. Chromat.* (sous presse).
(8) M. Delépine, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 951.
(9) A. E. Tchitchibarine, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.*, 47, 1915, p. 703.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique et Centre de Catalyse et Pétrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mécanisme possible de dégradation des chaînes grasses monoinsaturées par autoxydation.* Note (*) de M. **Maurice Loury**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est bien connu qu'au cours de l'oxydation des corps gras par l'oxygène de l'air, soit par cuisson ou soufflage à température plus ou moins élevée, soit spontanément à température ordinaire dans les conditions plus modérées du rancissement autoxydatif, il se forme des aldéhydes saturés de poids moléculaire moyen : hexanal, heptanal, octanal, nonanal. Ces aldéhydes relativement volatils, à odeur pénétrante, constituent d'ailleurs le facteur essentiel des modifications organoleptiques qui accompagnent cette altération.

De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence la présence de ces impuretés dans les corps gras devenus rances [1] et ont expliqué très simplement leur formation par la dégradation que peut subir toute chaîne peroxydée, soit à partir de l'épidioxyde de Staudinger (I), soit à partir des hydroperoxydes de Farmer (II) :

$$\underset{\displaystyle \overset{|}{O}\!-\!-\!-\!\overset{|}{O}}{R-CH-\vdots-CH-R''} \rightarrow R-CHO + R''-CHO$$

(I)

$$\underset{\displaystyle \overset{|}{O}OH}{R'-CH-\vdots-CH=CH-R''} \rightarrow R'-CHO + R''-CH_2-CHO$$

(II)

avec

$$R = \begin{cases} CH_3-(CH_2)_7- & \text{pour l'acide oléique,} \\ CH_3-(CH_2)_5- & \text{» » palmitoléique;} \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} CH_3-(CH_2)_6- & \text{» » oléique,} \\ CH_3-(CH_2)_4- & \text{» » palmitoléique;} \end{cases}$$

et

$$R'' = -(CH_2)_7-CO_2H \quad \text{» les deux acides gras.}$$

Cependant après avoir soumis de l'acide oléique (contenant en moyenne 5 % d'acide palmitoléique et moins de 2 % d'acides polyinsaturés) à une oxydation intense par l'air à des températures variant de 60 à 80° suivant un mode opératoire antérieurement décrit [2] et recueilli dans un piège à — 60° les substances volatiles entraînées, on observe dans les gaz dégagés la présence d'anhydride carbonique en quantité notable. Ce gaz ne peut provenir ni d'une combustion lente ni

d'une décarboxylation de l'acide oléique. (Les acides gras saturés sont, par ailleurs, parfaitement stables dans les mêmes conditions opératoires.) De plus, sa formation directe à partir des peroxydes précédents ne cadre pas avec les règles bien connues du processus de décomposition des peroxydes en général. Il apparaît donc que ce produit constitue le terme ultime de l'oxydation d'un élément de la chaîne peroxydée ayant pris naissance au cours de sa dégradation. Or les produits volatils entraînés et condensés à — 60° se présentent en deux phases :

1° une couche organique supérieure dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse indique qu'elle est constituée pour plus de 90 % du mélange des aldéhydes saturés en $C_6$, $C_7$, $C_8$ et $C_9$, comme prévu précédemment;

2° une couche aqueuse dont l'analyse également faite par chromatographie en phase gazeuse montre qu'elle contient un mélange d'acides gras inférieurs solubles constitués pour près de 80 % d'acide formique.

Dès lors la présence de l'anhydride carbonique s'explique parfaitement par décomposition d'une partie de l'acide formique en présence d'oxygène peroxydique :

$$HCO_2H + O \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Si l'on tient compte de cette décomposition on trouve que l'acide formique entre pour près de 95 % dans le mélange des acides gras volatils formés.

Quant à l'origine de cet acide, elle ne peut être recherchée que dans le processus de scission de la chaîne peroxydée. Or la plupart des hypothèses émises concernant ce processus ne tiennent pas compte de la présence d'acide formique (*voir* les formules ci-dessus). D'autres font intervenir un mécanisme de dégradation par récurrence qui donne accessoirement du formaldéhyde mais aussi bien toute la série des aldéhydes saturés et non plus préférentiellement ceux en $C_8$ et $C_9$ comme dans le cas de l'acide oléique [3].

Nous avons été amené à formuler l'hypothèse suivante : les chaînes monoinsaturées seraient susceptibles tout comme on l'admet pour d'autres chaînes polyinsaturées (acide linoléique, squalène) [4] de former des polyperoxydes, en l'occurrence un diperoxyde par fixation sur un monoperoxyde primaire, vraisemblablement l'hydroperoxyde, d'une seconde molécule d'oxygène sur la double liaison :

$$\begin{array}{l}
R'{-}\underset{\begin{array}{c}|\\O\\|\\O\\|\\H\end{array}}{CH}{-}CH{=}CH{-}R'' + O_2 \;\rightarrow\; R'{-}\underset{\begin{array}{c}|\\O\\|\\O\\|\\H\end{array}}{CH}{-}\underset{\begin{array}{c}|\\O\end{array}}{CH}{-}\underset{\begin{array}{c}|\\O\end{array}}{CH}{-}R''
\end{array}$$

(les deux O du second membre étant liés : O—O)

(R' et R'' ayant la même signification que précédemment).

Le diperoxyde présenterait du fait de l'accumulation de l'oxygène en un point de la chaîne une propension particulière à la dégradation avec formation directe d'acide formique :

$$\begin{array}{l} R'-\underset{\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{O}}}{\overset{|}{\underset{O}{CH}}}-\underset{O}{\overset{}{\underset{|}{CH}}}-\underset{O}{\underset{|}{CH}}-R'' \end{array} \rightarrow R'-CHO + R''CHO + H-CO_2H$$

Outre, par conséquent, la présence dans les corps gras autoxydés des deux types classiques de peroxydes hydroperoxydes et épiperoxydes que nous pourrons désigner avec Paquot [5] respectivement par $P_1$ et $P_2$, nous admettrons la possibilité d'existence d'un diperoxyde $P_1P_2$ qui permet d'expliquer la formation de gaz carbonique et d'acide formique déjà signalé par divers auteurs au cours du rancissement des corps gras [6] et de plus, de mieux comprendre la dégradation spontanée de certaines chaînes grasses monoinsaturées par accumulation d'oxygène au cours des altérations par autoxydation.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) *Conf. Hefter Schönfeld Chemie und Gewinnung der Fette*, I, p. 421 et suiv. (éd. 1936).

(2) M. LOURY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1643.

(3) A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1940, p. 269.

(4) S. BERGSTROM, E. BLOMSTRAND et S. LAURELL, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 425; J. L. BOLLAND et H. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 492.

(5) C. PAQUOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 1945, p. 120.

(6) Conf. R. T. HOLMAN, *The chemistry of fats and other lipids*, II, p. 51 et suiv. (éd. 1954).

(*Institut d'Études et de Recherches sur les Corps gras,*
*5, boulevard de Latour-Maubourg, Paris.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Mécanisme élémentaire du processus de la graphitation d'un carbone.* Note (*) de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Jean Wyart.

La cinétique d'oxydation, par voie humide, des carbones partiellement graphités, fait apparaître trois constituants structuraux différents. Les taux respectifs de ces constituants sont en harmonie avec les propriétés magnétiques des carbones, ainsi qu'avec les résultats d'analyses cristallographiques.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que le traitement d'un carbone, à des températures croissantes, se traduit par la succession de deux transformations de la couche atomique élémentaire passant d'un état initial $C_1$ à l'état $C_2$ puis à l'état $C_3$. Les deux transformations élémentaires se recouvrent *statistiquement* de sorte qu'un carbone partiellement graphité est formé de trois constituants dosables [1]. Dans la présente Note, nous apportons des précisions sur la nature physique des deux transformations.

*Transformation* $C_1 \rightarrow C_2$. — Le taux $A_1$ de couches $C_1$ (formant en quasi-totalité le carbone de départ) décroît rapidement lorsque la température de préparation augmente et s'annule au-dessus de la température de traitement de 2 000°C [1].

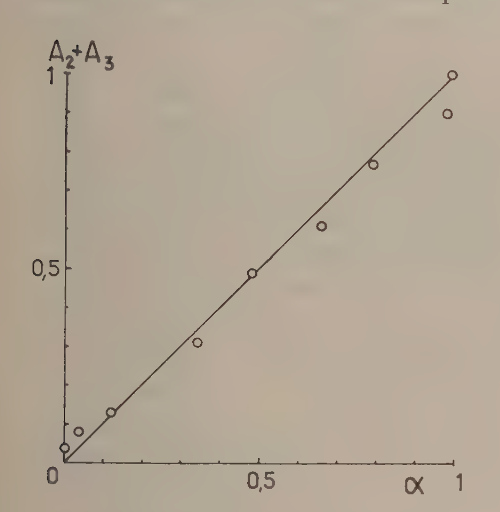
La disparition du constituant $C_1$ et la variation importante des propriétés magnétiques des carbones se produisent dans le même domaine de température de traitement. C'est, en effet, dans ce domaine, que la faible susceptibilité diamagnétique du carbone de départ croît rapidement pour atteindre la susceptibilité forte, égale à celle du graphite [2].

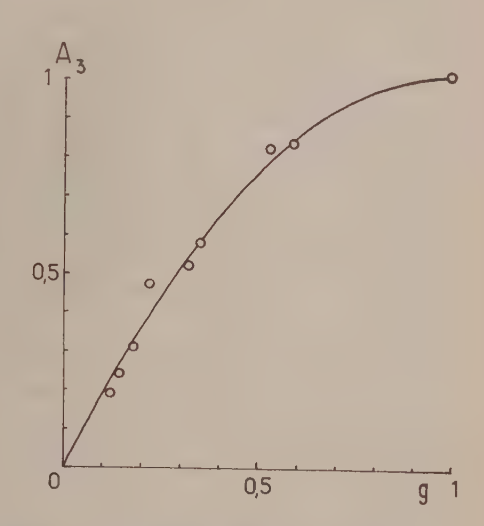
La disparition du constituant $C_1$ se produit pour l'échantillon marquant le début du palier du diamagnétisme fort. Il est plus remarquable encore, que la courbe obtenue en portant en abscisses la température de préparation des carbones et en ordonnées les taux $(1 - A_1) = A_2 + A_3$, présente une similitude totale avec la courbe obtenue, en portant pour les mêmes abscisses, les valeurs de susceptibilités diamagnétiques moyennes $\chi_T$. Nous pouvons donc conclure que la transformation $C_1 \rightarrow C_2$ marque l'apparition du diamagnétisme de Landau et que les couches $C_2$ et les couches graphitiques $C_3$ contribuent identiquement au diamagnétisme global.

En admettant que la contribution à la susceptibilité des différents constituants des carbones soient additives, nous pouvons définir une susceptibilité relative $\alpha = (\chi_T - \chi_0/\chi_{max} - \chi_0)$, où $\chi_0$ est la susceptibilité moyenne du carbone de départ et $\chi_{max}$ est celle du graphite. La figure 1 montre que les points obtenus en portant les coefficients $\alpha$ en abscisses et les taux $1 - A_1$ en ordonnées, se placent sur une droite à 45°. L'additivité des contributions au diamagnétisme, des couches de trois espèces, signifie que les interactions entre les couches empilées dans une même particule

sont assez faibles pour ne pas perturber sensiblement leurs structures électroniques internes.

*Transformation* $C_2 \rightarrow C_3$. — Une couche atomique $C_2$ semble différer de la couche graphitique par la présence d'impuretés, greffées sur ses deux faces. Ces impuretés seraient constituées, soit par des atomes de carbone interstitiels (peu nombreux), soit par des résidus d'hydrogène (ou par les deux à la fois). La graphitation consisterait alors en un *balayage* des surfaces des couches, s'opérant par tout ou rien, sans qu'il y ait corrélation entre les états des deux faces d'une même couche. Ce schéma découle d'une étude systématique aux rayons X des variations des paramètres d'ordre au cours du processus de graphitation ([3]), ([4]). Les analyses des diagrammes de diffraction permettent de mesurer le taux de graphitation $g$, défini comme *fraction* de la surface totale des couches élémentaires, ayant subi la transformation de balayage. Les couches modifiées par la graphitation seraient donc de deux espèces :




*a.* les couches balayées sur les deux faces; leur taux est égal à $g^2$;

*b.* les couches balayées sur une seule face; leur taux est égal à $2g(1-g)$.

Il est naturel d'admettre que le nettoyage d'une seule face suffit à rendre la couche accessible à l'oxydation *rapide*. Ceci revient à considérer comme constituant $C_3$ les couches définies en *a* et *b*. Le taux correspondant $A_3$ peut s'écrire :

$$A_3 = g^2 + 2g(1-g) = g(2-g).$$

Sur la figure 2 est représentée, en trait plein, la parabole $g(2-g)$. Sur cette même figure sont portées en fonction de $g$, les valeurs mesurées de $A_3$ ([4]). On voit que l'accord est satisfaisant.

Nous ne saurions trop insister sur la signification de cet accord. La cinétique de l'oxydation confirme la nouvelle hypothèse sur le mécanisme

élémentaire de la graphitation. Le côté faible de cette hypothèse provenait de ce qu'elle n'était que suggérée par des expériences d'une seule nature (diffraction des rayons X) [3], [4]. En même temps, se trouve légitimée la nouvelle définition du taux de graphitation par le facteur $g$.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2549.

(2) A. Pacault, A. Marchand, P. Bothorel, J. Zanchetta, F. Boy, J. Cherville et M. Oberlin, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 892.

(3) J. Maire et J. Mering, *Industrial Carbon and Graphite*, Society of chemical industry, Londres, 1957, p. 204.

(4) J. Mering et J. Maire, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 803.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée,*
12, *quai Henri-IV, Paris,* 4e.)

GÉOLOGIE. — *Observations sur l'extension des dépôts secondaires de part et d'autre de l'anticlinal de Parthenay.* Note (*) de M. **Jean Gabilly**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Lias inférieur s'étend plus loin qu'on ne le pensait sur le versant Sud-Ouest de la Gâtine de Parthenay. Vers le Nord-Est, la transgression jurassique n'a débuté qu'au Lias moyen, mais il y eut encore une invasion marine au Cénomanien.

Le Terrier du Fouilloux (272 m), point culminant du département des Deux-Sèvres, sépare, en bordure du massif vendéen, deux régions dont l'histoire géologique postpaléozoïque a été nettement différente. Vers le Sud-Ouest, entre le *horst* du Fouilloux et celui de l'Arpatereau, on peut distinguer trois éléments tectoniques de direction sud-armoricaine; ce sont, du Nord au Sud : la dépression de la Vonne, la zone surélevée de la Saisine et la dépression de Clavé. Chacun de ces éléments est subdivisé en plusieurs panneaux séparés par des failles. On y retrouve de nombreux témoins d'une transgression qui s'est développée sur le socle depuis le Lias inférieur jusqu'au Jurassique moyen. En direction du Nord-Est, par contre, depuis l'anticlinal granulitique de Parthenay signalé par G. Mathieu ([1]), jusqu'à Thouars, s'étend une pénéplaine beaucoup moins déformée par la tectonique tertiaire. La transgression jurassique n'y a débuté qu'au Lias moyen et on y retrouve des traces d'une transgression cénomanienne plus importante qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici.

1. *Sur le versant Sud-Ouest de la Gâtine de Parthenay* la transgression de l'Infralias et de l'Hettangien s'est étendue au-delà des limites actuellement admises, en direction de Reffannes et de Clavé. J'ai déjà indiqué ailleurs ([2]), la présence d'arkoses infraliasiques sur le versant méridional du horst du Fouilloux. Dans la dépression de Clavé qui s'étend d'Allonne au bois de Claveaux, le calcaire dolomitique *jaune-nankin*, attribué à l'Hettangien, affleure en différents points entre Saint-Georges-de-Noisné, Saint-Lin, Verruyes et la Boissière. A Clavé et à la Boissière, il est surmonté, comme aux environs de Champdeniers, par une assise de calcaire oolithique blanchâtre, mais il y a lacune du calcaire *caillebotine* du Sinémurien. Près de Clavé et à l'occasion d'un forage à la gare de Mazières, j'ai trouvé, sous le calcaire *jaune-nankin*, les sables et argiles à végétaux de l'Infralias. Sur l'axe surélevé de la Saisine, depuis Vouhé jusqu'à Soudan, il semble, par contre, y avoir lacune complète, ou amincissement extrême, du Lias inférieur. Les grès à Bélemnites du Lias moyen, souvent silicifiés et minéralisés, reposent directement sur le socle cristallin. Dans la dépression de la Vonne, qui va de Beaulieu à Sanxay, l'extension de l'Hettangien et surtout celle de l'Infralias dépassent largement les contours actuels de la feuille de Niort au 1/80 000$^e$. Le calcaire dolomitique *jaune-*

*nankin* affleure en effet jusqu'aux Touches-Lezay au Nord de Menigoute. Le Lias inférieur silicifié et très réduit (moins de 1 m), avec petits Gastropodes et Lamellibranches, se retrouve sous le Lias moyen, au Sud de Menigoute, jusqu'aux environs de Saint-Germier. Des placages silicifiés analogues s'étendent au Nord-Ouest de Menigoute, dans la vallée de la Vonne, jusqu'à la Chennebaudière. En amont de cette localité, près de Gouziot, le Lias moyen à *Paltopleuroceras* semble directement superposé à des arkoses siliceuses à Végétaux identiques aux arkoses infraliasiques de Menigoute. En remontant encore la vallée de la Vonne, entre Vautebis et Vausseroux, il est ensuite plus difficile de distinguer les arkoses infraliasiques du Lias moyen également silicifié et souvent minéralisé. Au Nord-Ouest de Reffannes, près de l'Ourserie ainsi qu'au Nord-Est, à la Frelaudière et à l'Aumônerie, le Lias, parfois minéralisé en barytine, se présente sous la forme de poudingues siliceux et d'arkoses siliceuses à galets de quartz dont on ne peut dire, en l'absence de fossiles, s'il s'agit de Lias moyen ou d'Infralias. Ce faciès conglomératique se retrouve porté à la cote 238, au sommet de la colline de Montgaudier, à 2 km au Sud-Ouest du Terrier du Fouilloux. Dans le même secteur, près de l'Hopiteau, des argiles jaunâtres du Toarcien à *Variamussium pumilus* Lmk. affleurent à une cote voisine de 230. Elles sont surmontées par une argile rouge à silex, témoin de l'extension ancienne des calcaires à silex du Dogger. Enfin, au Sud-Est de l'Hopiteau, à la Barbotière, on peut observer d'anciennes exploitations de sables à barytine, mal consolidés, représentant vraisemblablement l'Infralias. Dans la cuvette de la Vonne, depuis Sanxay jusqu'à Reffannes, le Lias moyen semble donc recouvrir successivement, en transgression. le Lias inférieur aminci, puis l'Infralias et enfin le socle. La présence de Toarcien daté par des fossiles à une cote voisine de 230 est un argument nouveau en faveur de l'attribution déjà ancienne au Lias des buttes témoins d'Azay-sur-Thouet (cote 227) et d'Allonne (cote 232) ([3]). L'amincissement du Lias inférieur de part et d'autre de l'axe surélevé de la Saisine, ainsi que son absence au sommet de celui-ci, permettent de penser qu'il existait, au même endroit, un haut de fond durant le Lias inférieur.

2. *Au Nord-Est de l'anticlinal de Parthenay*, les transgressions secondaires se sont avancées sur le *glacis de Thouars* décrit par G. Mathieu ([3]). Cette pénéplaine de terrains cristallins se situe d'abord, sur sa bordure occidentale, à une altitude moyenne de 150 m. Puis, au Nord-Est d'une ligne Massais-Soussigny, le socle s'abaisse à 100 m environ et disparait progressivement sous le Lias moyen et supérieur. Les détails de la transgression jurassique ont été donnés ailleurs ([4]), ([5]). Mais la découverte récente de deux buttes cénomaniennes près de Rigné apporte un complément nouveau à l'histoire des transgressions marines dans ce secteur. Au sommet des collines boisées situées à l'Est de Rigné et considérées jusqu'ici comme tertiaires, on observe, en effet, des poudingues et des grès grossiers ferrugineux, à

ciment siliceux, renfermant de nombreux galets de silex. Ce niveau contient des fossiles très difficiles à extraire et entièrement silicifiés : *Exogyra columba* Desh., *var. minor* avec des Bryozoaires encroûtants du type *Menbranipora.* Les parties moyennes et inférieures des buttes montrent des grès et des sables mal consolidés, souvent ferrugineux, mais parfois glauconieux; ceux-ci semblent reposer sur des argiles sableuses et des sables argileux qui forment, cartographiquement, une auréole autour des collines gréseuses. L'ensemble des caractères paléontologiques et pétrographiques de cette formation permet de la rattacher au Cénomanien. Cet étage se retrouve sous le même faciès aux environs de Soussigny et, en blocs épars, sur le Jurassique, en de nombreux autres points de la région. La fréquence des galets de silex dans les poudingues de Rigné montre qu'il y eut une importante phase d'érosion des calcaires à silex du Dogger avant ou pendant le Cénomanien. Enfin, la découverte de fossiles à Rigné confirme l'hypothèse de M. Steinberg qui a envisagé la possibilité d'une extension de la mer cénomanienne bien au-delà des affleurements déjà connus (6).

*Conclusion.* — Les transgressions marines du Secondaire sur l'extrémité méridionale du massif vendéen montrent des variations importantes de part et d'autre de l'anticlinal granulitique de Parthenay. Celui-ci, au moins dans la région étudiée ici, semble d'abord avoir limité vers le Nord-Est l'extension des mers du Lias inférieur. D'après G. Mathieu (4) il a ensuite constitué un promontoire continental durant le Lias moyen, le Lias supérieur et le Dogger. Enfin, la transgression cénomanienne venue du Nord-Est ne semble pas l'avoir dépassé.

(*) Séance du 27 novembre 1961.
(1) *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 48, n° 225, 1949, p. 88.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1541.
(3) G. Mathieu, *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 51, n° 239, 1953, p. 51-64.
(4) G. Mathieu, *Bull, Soc. Géol. Fr.*, (5), 18, 1948, p. 467-491.
(5) J. Gabilly, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1305-1306.
(6) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3024.

(*Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *Schéma structural du massif triasico-liasique Maira-Grana dans ses rapports avec les Schistes Lustrés et le massif Dora-Maira (Alpes-Cottiennes).* Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nos levers détaillés dans les Alpes Cottiennes sud-orientales nous permettent d'y distinguer les unités suivantes (carte tectonique hors texte et *fig.* 1) :

— *Unité S :* C'est, pour les unités que nous allons décrire, le socle relatif. Il comporte des termes polymétamorphiques [1], permo-carbonifères, permotriasiques et werféniens [2]. Il est affecté sans doute lui-même d'une tectonique alpine importante. En tout cas, en bordure du massif, des pincées monoclinales de calcschistes *cs*, prasinites ρ, cargneules et calcaires dolomitiques *cd*, indiquent un écaillage important vers le Nord-Est.

— *Unité S′ :* C'est un ensemble de quartzites werféniens *qz*, quartzites micacés *qzm* (Néopermien), quartzomicaschistes *qms* (Permo-Carbonifère) avec nombreuses pincées monoclinales du type précédent (*cs*, *cd*). Au Nord de la Varaita cet ensemble tend à se rattacher indistinctement à S dont on peut le considérer comme un écaillage relativement peu déplacé.

— *Unité I :* Elle comporte essentiellement une série calcaro-schisto-dolomitique d'âge Anisien probable, se poursuivant par un Ladinien fossilifère à faciès *villanoviens* (paléogéographiquement austro-alpin) [3]. Sa tectonique interne comporte des plis complexes. Elle repose sur S ou S′ par ses différents termes. Vu leur position sous l'unité II, nous considérons comme équivalents à l'unité I la pincée monoclinale *cd* du Val Varaita et les anticlinaux en fenêtres d'Ollasca-Monterosso.

— *Unité II :* C'est un complexe de calcschistes à prasinites s'associant à différents termes siliceux où l'on retrouve un « échantillonnage » presque complet de S et S′.

Cette unité s'observe principalement suivant une écharpe à peu près monoclinale, reposant sur l'unité I, mais tendant à ne plus se distinguer de S′ au Nord de la Varaita. Elle s'observe en outre en klippes sur l'unité I et en fenêtres sous les unités supérieures.

— *Unité III :* On peut la considérer comme provenant par écaillage oblique de la même série que I. En effet la série débute ici par un Anisien

EXPLICATION DE LA PLANCHE HORS TEXTE.

Carte tectonique schématique du massif Maira-Grana et des régions avoisinantes. C, Chiappi; Ca, Canosio; C. C., Cima di Crosa; Cl, Celle di Macra; Co, Combe; E, Elva; M, Monterosso; M. Be, M. Bettone; M. Bi, M. Birrone; M. C., M. Cialm; M. Ch., M. Chialmo; M. L., M. Lombernardo; Mm, Montemale; M. N., M. Nebin; M. Ra, M. Rastcias; M. Ri, M. Ribé; M. Ro, M. Roccere; M. Ru, M. Rubbio; M. Ta, M. Tamone; M. Ti, M. Tibert; R., Rore; R. P., Rocca Pertus; St, Stroppo; V,. Valgrana; autres lettres : *voir* texte. Réseau kilométrique U.T.M., fuseau 32.

A.M. 61

terminal-Ladinien identique à celui de I, puis se complète par des termes tous fossilifères, du Carnien au Lias inférieur ([3]), ([4]). Ce dernier passe en continuité parfaite à une série sans fossiles que nous ne définirons donc pour l'instant que par son faciès : calcaires, pélites, brèches plus ou moins fines et grano-classées, composant une sédimentation rythmique bien reconnaissable associée à des calcschistes banaux. Ces faciès se modifient vers l'Est par développement de niveaux gréso-phylladiques, très importants au M. Tamone. Dans toute cette série nous ne connaissons pas de roches vertes.

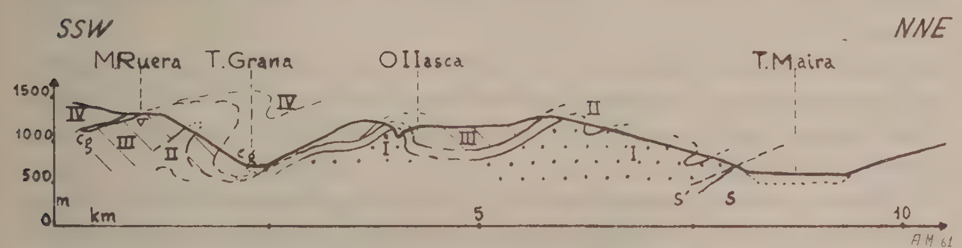



Fig. 1. — Coupe schématique du massif Maira-Grana oriental, passant par Monterosso (Val Grana) et Drobero (Val Maira). Explications dans le texte.

Partout où l'on observe sa base, l'unité III repose sur l'unité II.

— *Unité IV ou des Schistes Lustrés s. str. :* Nous ne connaissons pas de fossiles dans cette unité. Ses faciès permettent de la distinguer généralement des termes post-rhétiens de III : quartzo-phyllades lustrées noires, en grandes masses, associées à des calcschistes massifs eux aussi (tous deux à débit « gneisso-micaschisteux ») et, accessoirement dans les régions que nous avons levées, à des barres de calcaires schisteux clairs. Cette unité ne nous a pas paru contenir de brèches. Beaucoup de celles qui affleurent au voisinage de la zone siliceuse du Briançonnais interne B, comme à Chiappi, pourraient appartenir à une réapparition de l'unité III. Enfin l'unité IV contient avec IV′ toutes les roches vertes de notre région.

Cette unité repose — dans sa masse principale ou ses klippes internes — sur les unités III ou II, par l'intermédiaire d'un coussinet tectonique discontinu où se relaient dolomies *d*, calcaires dolomitiques *cd*, cargneules *cg*, serpentines (amiantifères) $\sigma$ et quartzites *qz*. L'épaisseur de ce coussinet, variable de 0 à 200 m, est généralement de l'ordre du mètre; aussi est-il souvent caché par le Quaternaire. Lorsqu'en l'absence réelle ou apparente de coussinet, des faciès comparables de III et IV sont rapprochés (calcaires schisteux autour du M. Chialmo, quartzo-phyllades au Sud du M. Tamone, par exemple), l'existence d'un contact anormal (en tireté sur le schéma) ne s'impose que par continuité latérale.

— *Unité IV′ ou du M. Viso :* La terminaison méridionale de sa masse de serpentines et prasinites apparemment en synclinal dans les calcschistes IV est entourée de copeaux de cargneules *cg*, de calcaires rhétiens R et de

dolomies *d*. Cette unité doit donc avoir une certaine indépendance par rapport à IV; des levers complets seraient nécessaires pour le préciser.

*En conclusions*, toutes préliminaires, nous soulignerons que :

1° Les « passages latéraux » entre Trias supérieur dolomitique et différents termes phylladiques ou micaschisteux [groupés par S. Conti [3] en « série de type Montenotte »] s'expliquent tectoniquement et non par des biseaux stratigraphiques.

2° Les ophiolites du Viso sont indépendantes du Trias Maira-Grana.

3° Les Schistes Lustrés de l'unité supérieure sont indépendants tectoniquement des gisements qui, depuis Franchi [3], en dataient classiquement la base.

4° Des chevauchements présentent donc une importance encore plus grande que ne l'avait pourtant très bien pressenti S. Conti [3]; il est vraisemblable que des charriages Nord-Est-Sud-Ouest et rétro-écaillages Sud-Ouest-Ouest-Est sont responsables des structures actuelles.

5° Bien que de nombreuses observations permettent de l'envisager (répartition apparemment disjointe des brèches et des roches vertes, coussinet de chevauchement de IV, existence de l'unité II), on ne peut encore décider si les Schistes Lustrés s. str. (ophiolitifères) sont originaires d'un domaine plus interne que les séries de I et III, ou du même.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) A. Michard et P. Vialon, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), 3, 1961, (sous presse) (cum. biblio).

(2) A. Michard, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 228-229.

(3) A. Michard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1634 et 1810, (cum. biblio.).

(4) Sturani, *Communic.* 61e *Réun. Extr. Soc. géol. Ital.*, 1961, (sous presse).

(*Laboratoire de géologie de l'Ecole Normale supérieure.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur le caractère authigène du rutile dans quelques formations sédimentaires.* Note (*) de MM. **Henri Vincienne** et **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On considère généralement le rutile des roches sédimentaires comme détritique. Or, des formations sédimentaires, comme le minerai de fer de l'Ordovicien de Normandie, nous ont montré que ce minéral pouvait s'y présenter avec des caractères évidents de néoformation. Ceux-ci apparaissent nettement sous le microscope par réflexion : le rutile s'y reconnaît à son pouvoir réflecteur de 0,21-0,25 en lumière blanche, supérieur en moyenne à celui de la magnétite, son polychroïsme distinct, sa forte dureté, ses fines macles polysynthétiques occasionnelles, sa polarisation faible dans des tons gris, que masque plus ou moins une lumière diffuse souvent intense. En outre, la microsonde de Castaing a permis un contrôle de sa détermination et précisé l'absence, dans le minéral, de toute impureté dont la teneur soit égale ou supérieure à 0,2 % ([1]).

Le rutile est un constituant accessoire habituel à certains niveaux de la série ferrifère ordovicienne de Normandie. A Saint-Rémy, dans la partie supérieure, riche en chlorite, de la couche que les mineurs ont appelée « bleu du toit » ([2]), les occurences du minéral, quoique dispersées, sont constantes et relativement nombreuses. Le rutile y prend place dans les enveloppes oolithiques. Certaines de ses plages présentent une relative continuité, sur un secteur donné d'une enveloppe, se substituant à plusieurs écailles successives de chlorite; elles interrompent brutalement la trame des zones concentriques sans en déformer l'architecture; elles se présentent donc en auréoles elliptiques dont la forme épouse à peu près la courbure de l'enveloppe. Cette manière d'être rappelle, à la fréquence près, les auréoles métasomatiques de sidérose ou de phosphate antérieurement décrites ([3]); mais le rutile y offre généralement une extension plus réduite et une épaisseur plus forte, et l'extrême irrégularité de ses contours, qui recoupent d'indentations répétées les assises concentriques de chlorite, oblitère plus nettement encore la fine zonalité corticale. Cette oblitération atteste le remplacement de la structure primaire oolithique et interdit en même temps de considérer le rutile comme détritique. D'autres plages, localisées aussi dans les enveloppes, recoupent à l'emporte-pièce les assises concentriques, sans perturber en rien l'arrangement des écailles restées chloriteuses. Plus étroites, elles affectent généralement un nombre plus grand de zones successives, et montrent une direction d'allongement quelconque par rapport à la zonalité oolithique, qu'elles interrompent transversalement. Leur tracé général devient souvent presque rectilgine et elles prennent alors un faciès plus ou moins aciculaire. Ici encore, l'évidence d'une métasomatose ne permet pas d'envisager le rutile comme

détritique. D'autres plages, à cheval sur les enveloppes et le ciment, ou bien situées sur le trajet de veinules recoupant toute une partie de la préparation, oolithes comprises, suggèrent aussi d'une façon spectaculaire l'idée d'une authigénèse.

Dans les noyaux, le minéral peut comporter à sa périphérie de minuscules excroissances qui s'insinuent dans les pellicules corticales adjacentes; ce sont même des digitations qui s'avancent dans les écailles de chlorite et parfois s'y prolongent par de fines mouchetures isolées de la masse centrale. Des plages automorphes, dans les noyaux ou le ciment, peuvent être considérés comme des idioblastes.

Tous ces caractères prouvent, sinon une néoformation totale, du moins une authigénèse partielle par accroissement d'éléments primitivement détritiques.

Dans un grand nombre de cas, le rutile étudié se distingue par des caractères particuliers : c'est ainsi qu'il présente des teintes claires de lumière diffuse, correspondant à un minéral très pauvre en solutions solides d'oxydes étrangers, ce qui semble indiquer des conditions de formation à basse température; les contours de ses plages sont généralement capricieux et sinueux, comme ceux des minéraux qui se développent à l'état solide, par diagénèse ou métamorphisme, et qui s'insinuent par de multiples indentations dans les minéraux voisins; enfin il est souvent criblé d'inclusions de chlorite ou bien possède une structure d'agrégat cryptocristallin, qui donne le maximum de réflections internes.

On observe également l'authigénèse du rutile, dans des niveaux sédimentologiquement comparables, riches en chlorite, par exemple au sommet de la couche d'Halouze et dans la formation, assez analogue au « bleu du toit », qui, au sommet de la couche principale de May, surmonte le « minerai taché ». Au contraire, nous n'avons rencontré aucun phénomène comparable dans les niveaux riches en oxyde, comme l'hématite de Saint-Rémy ou celle de May. Il semblerait donc qu'il y ait une liaison entre les paragénèses des minerais chloriteux et l'authigénèse du rutile.

Les minerais oolithiques de Gara Djébilet montrent aussi du rutile authigène, soit en remplacement de noyaux d'oolithes chloriteuses, soit au sein du ciment chloriteux.

C'est également à des processus d'authigénèse qu'on peut rapporter l'origine des grains de rutile, contenus dans les « grès armoricains » de l'Ordovicien inférieur du Calvados, de l'Orne, de la Mayenne et de la Sarthe. Des échantillons de ces grès, prélevés aux environs de Falaise, Domfront, Sées, Alençon, Villaine-la-Juhel, ont fait l'objet d'une étude microscopique de détail. Ce sont des quartzites, formés de grains de quartz jointifs et engrenés, ayant subi des accroissements secondaires. Accessoirement s'y ajoutent quelques phyllites, en minces traînées dans les limites de grains ou en petits amas, ainsi que des granules de feldspath (rare), zircon, tourmaline, anatase et rutile. Ce dernier minéral, décelé par ses

propriétés optiques en lumière transmise, a été contrôlé par ses propriétés en lumière réfléchie et par essais à la microsonde de Castaing. Les grains de rutile, plus ou moins abondants, accompagnés ou non par des grains d'anatase et parfois de zircon, sont généralement liés au contact des grains de quartz, bien que ceux-ci aient subi des accroissements secondaires. Ils débordent parfois ce contact et pénètrent dans les grains contigus de quartz, plus rarement de feldspath. Ils sont souvent en rapport étroit avec les phyllites, qu'ils semblent repousser; leurs formes sont fréquemment anguleuses : angles et pointes coïncident alors avec les limites des grains de quartz voisins, selon lesquelles ils se prolongent parfois, montrant bien que leurs contours sont postérieurs à ces limites et qu'ils ont dû suivre les phyllites intercalées. Certaines de ces plages sont très allongées et affectent parfois des formes digitées, longues et délicates, qui s'insinuent dans les contacts. Les grains de rutile peuvent aussi présenter des formes cristallographiques parfaites et non émoussées, s'entourer de bourgeonnements, se hérisser de fins prismes aciculaires, toutes formes incompatibles avec un transport qui les aurait détruites. Ils peuvent se disposer en chapelets dans les limites de grains de quartz ou constituer de longues traînées sinueuses et obliques à la stratification. Parfois ils renferment des résidus de quartz de même orientation que les grains voisins. Souvent ils sont groupés en amas microcristallins ou forment des plages mûriformes ou crénelées, à cheval sur les contacts du quartz, comme si celui-ci avait été partiellement remplacé par le rutile. Localement les plages de rutile sont entourées ou remplacées par des masses d'impuretés brunâtres et opaques, paraissant de même nature, où seuls quelques grains présentent des traces de polarisation.

Tous ces traits attestent que le rutile des « grès » étudiés est, au moins en partie, authigène, qu'il a pu se développer *in situ* ou se remettre en mouvement dans les limites des grains de la roche. Ses relations avec les phyllites sont flagrantes et rejoignent un des caractères observés dans les minerais oolithiques de Normandie et de Gara Djébilet. Plusieurs auteurs ont insisté sur le caractère régulateur des minéraux phylliteux susceptibles d'échanger leurs bases, d'adsorber ou de libérer certains cations. Le titane pourrait être de ceux-ci et sa concentration à l'état de rutile authigène dans les minerais de fer et autres roches sédimentaires, pourrait provenir de l'action des phyllites.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Essais effectués au « Bureau de Recherches Géologiques et Minières » par MM. Capitant et Phan.

(2) G. Courty. *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 301.

(3) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1486.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la dualité d'origine des microséismes d'après les enregistrements d'Abbadia (Basses-Pyrénées).* Note de M. **Pierre Bernard**, présentée par M. Charles Maurain.

Un séismographe vertical faux Galitzine a fonctionné à l'Observatoire d'Abbadia, sous la surveillance de M. Etchegorry, pendant l'automne 1959. Les tempêtes microséismiques enregistrées ont été comparées avec les enregistrements simultanés de Paris (Parc-Saint-Maur) et avec les cartes de la situation météorologique correspondante.

Le 14 décembre une dépression profonde se trouve centrée sur 62°5 Nord, 12° Ouest, et l'amplitude microséismique au Parc-Saint-Maur et à Abbadia atteint son maximum à 12 h T. U. (respectivement 10,8 et 7,8 μ). Le comblement très rapide de la dépression, entre les cartes de 12 h et de 18 h, est accompagné d'une diminution des microséismes dans les deux stations, mais un second maximum d'agitation se produit le lendemain 15 décembre à 20 h à Abbadia (7,1 μ) sans correspondance avec Saint-Maur et sans qu'une perturbation météorologique locale puisse l'expliquer.

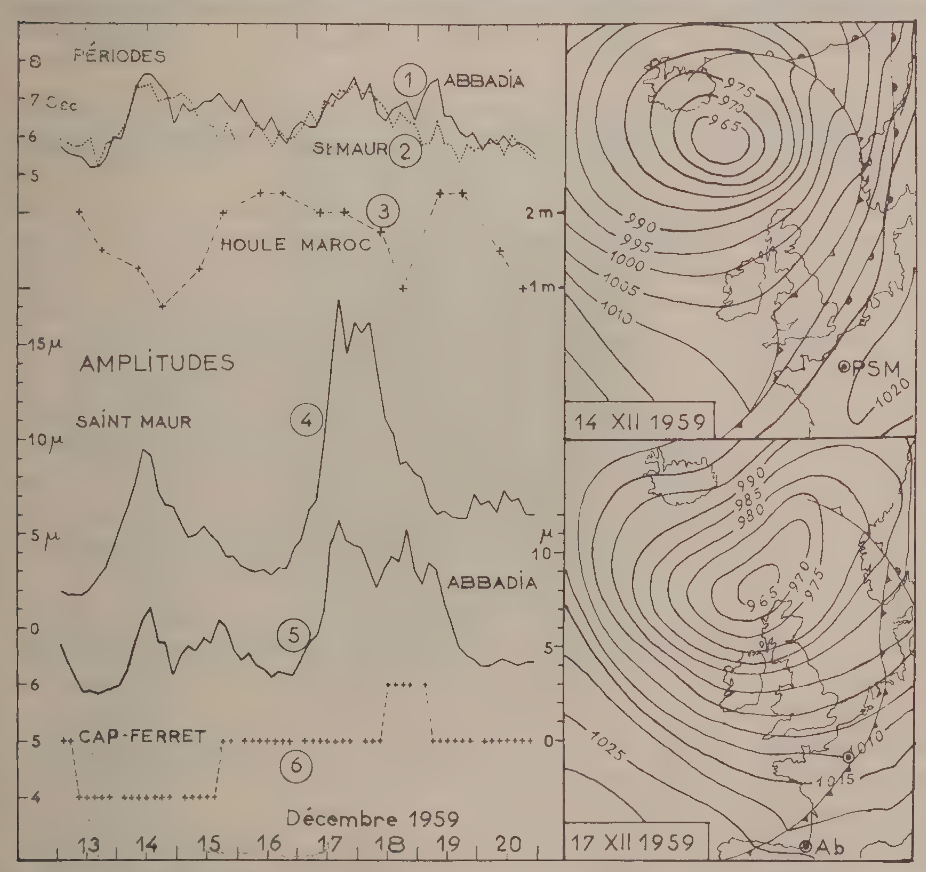
Toutefois une aggravation de l'état de la mer au cap Ferret, le point le plus rapproché d'Abbadia où cette observation est faite régulièrement, se produit simultanément avec ce deuxième maximum qui est donc *provoqué par l'arrivée de la houle* provenant de la dépression, après un trajet de 32 h.

Le phénomène s'est renouvelé le 17 décembre avec une dépression centrée légèrement plus au Sud que la précédente (7° Ouest, 59°5 Nord); l'agitation microséismique correspondante a été la plus forte à Saint-Maur pendant les trois mois étudiés, et de nouveau simultanée à Abbadia avec un maximum aigu à 17 h T. U. (amplitudes 17,7 et 13,4 μ). L'amplitude décroît nettement (à Abbadia avant Saint-Maur) après le passage de la dépression en mer du Nord, et cette décroissance est définitive à Saint-Maur, alors qu'un nouveau maximum est enregistré à Abbadia le 18 décembre à 21 h (12 μ), soit 28 h après le précédent. L'état de la mer s'est encore aggravé au cap Ferret parallèlement avec cette nouvelle activité microséismique.

Les observations de la houle au Maroc montrent, d'autre part, un maximum de hauteur au milieu de la journée du 19 décembre, soit environ 15 h après le maximum d'agitation à Hendaye. La distance du centre dépressionnaire à Hendaye est de 1960 km, compte tenu du détour à l'Ouest de l'Irlande, et sa distance à Casablanca de 2 850 km. Dans l'hypothèse où le maximum de houle part du centre dépressionnaire au moment du maximum microséismique de Paris, les trajets précédents ont été parcourus respectivement en 28 et 43 h, soit aux vitesses apparentes de 70 et 66 km/h, qui sont de

l'ordre de celles que j'avais antérieurement obtenues par une étude statistique ([1]). Leur écart est compatible avec l'incertitude de l'heure du maximum de la houle.

Le résultat principal de ces observations est donc que la station d'Abbadia *ressent successivement et d'une façon presque aussi importante les effets microséismiques de la houle à son origine dépressionnaire et à son arrivée au voisinage de l'Observatoire.* La période des microséismes est, pour ces deux effets, la même ou très peu différente. Le 19 comme le 17 décembre,




Périodes (1), (2) et amplitudes (4), (5) des microséismes à Saint-Maur et Abbadia : moyennes par 3 h des mesures horaires; hauteur de la houle au Maroc, observée à 9 h et 18 h : moyenne des ports de Casablanca et Mehedya (3); état de la mer au cap Ferret, relevé toutes les 3 h (6). A droite : cartes isobariques de la Météorologie Nationale aux moments de l'agitation maximale.

la plus grande période 7,5 s se produit après le maximum d'amplitude dont la période est de 7 s, mais le retard est plus grand le 19 que le 17 car la dépression s'est déplacée entre le maximum d'amplitude et le maximum de période. D'autre part, les périodes à Saint-Maur et à Abbadia s'écartent

nettement l'une de l'autre le 15 et le 19 décembre, confirmant le caractère local des secondes tempêtes d'Abbadia non ressenties à Saint-Maur.

On pourrait objecter que l'hypothèse de l'origine centre-dépressionnaire de l'agitation à Saint-Maur n'est pas évidente; cependant le maximum d'amplitude du 17 décembre est noté simultanément dans d'autres stations, en particulier à Monaco à 18 h, et Averroes à 17 h : il est improbable qu'une localisation côtière de l'origine de l'agitation à Saint-Maur puisse se retrouver identique dans les autres stations citées. De plus, l'allongement de l'intervalle du 14 décembre (32 h au lieu de 28 h) s'accorde bien avec la position 3° plus au Nord du centre de la dépression.

(1) P. Bernard, *Ann. Inst. Phys. Globe Paris*, 19, 1941, p. 38.

(*Institut de Physique du Globe, Paris, et Observatoire Abbadia.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Un procédé d'étude des cristaux de glace atmosphériques par sondage optique.* Note de M. **Jean Dessens**, présentée par M. Charles Maurain.

L'observation d'un phénomène de réflexion par les cristaux de glace atmosphériques suggère une nouvelle méthode de sondage optique de la phase glace dans l'atmosphère.

L'examen des cristaux de glace contenus dans les nuages naturels indique qu'un nuage de glace est toujours composé, au moins partiellement, de cristaux présentant des faces planes [1]. Une orientation préférentielle de ces cristaux, si elle existe, doit donc permettre dans certains cas l'observation de phénomènes de réflexion relativement intenses. Il en est bien ainsi puisque, lorsque les conditions d'observation dans un nuage de glace sont satisfaites, l'apparition de colonnes solaires est fréquente [2].

Le but de cette Note est de montrer que la réflexion de la lumière par les cristaux de glace permet la détection de ces cristaux dans l'atmosphère grâce à l'utilisation d'une source terrestre suffisamment intense.

L'observation du phénomène qui va être décrit a été faite au cours d'une mission effectuée avec l'appui du Comité d'Action Scientifique de Défense Nationale à l'occasion de l'incendie du puits de gaz naturel de Gassi-Touil 2, au Sahara. Cet incendie se caractérise optiquement par une flamme de 140 m de long sur 30 m de diamètre moyen; cette flamme constitue une source lumineuse d'une intensité exceptionnelle : ainsi, à la base de la Société Copefa distante de 9,6 km, l'éclairement est le même que celui d'une lampe à incandescence de 40 W située à 3 m.

Du 22 au 24 novembre 1961, des cirrus couvraient le ciel de la région d'observation (halo de 22° fréquent dans la journée). Le 22, après la tombée de la nuit, une image très nette de la flamme apparut aux observateurs de la base de la Société Copefa. Cette image était de nouveau visible le 23 à partir de 18 h (T. U.). Les coordonnées de l'image purent être relevées à l'aide d'un théodolite. Il a été trouvé que cette image, parfois allongée en direction de l'incendie, mais de largeur constante, a un azimut fixe qui est rigoureusement celui de la flamme; la longueur de l'image varie assez rapidement avec le temps, de sorte que l'image peut apparaître sous la forme d'un court tiret lumineux, d'une trainée ou parfois même de plusieurs tirets (images dédoublées).

Les mesures de site ont donné :

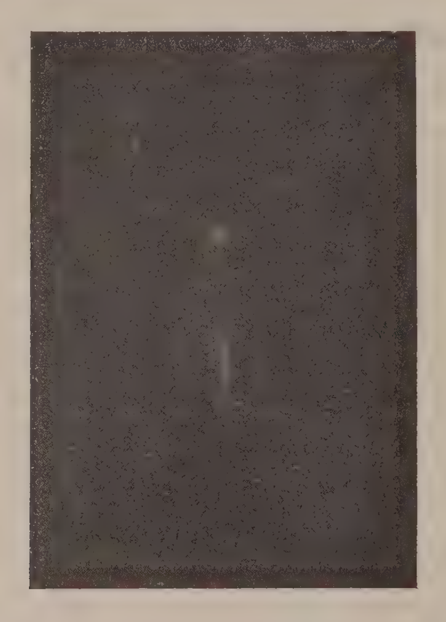
18 h 07 m : une image isolée à 51 G;

18 h 13 m : une image isolée à 55 G plus une traînée de 54 à 50 G (*figure*);

18 h 20 m : un tiret de 49 à 51 G.

L'observation de l'image est interrompue pendant le passage de nuages moyens (altocumulus) vraisemblablement constitués par des gouttelettes. L'image est donc bien due à la réflexion sur les faces planes horizontales des cristaux de glace. Il n'y a pas de balancement des cristaux, car l'image n'est jamais élargie par rapport à ce qu'elle devrait être s'il y avait un miroir à la place des cirrus; et il est improbable que le balancement n'ait lieu qu'autour d'une seule direction, celle perpendiculaire à la direction de la traînée, direction précisément identique à la direction flamme-observateur.

A l'aide d'un verre polaroïd on a remarqué que la lumière réfléchie paraît totalement polarisée; ceci n'est pas anormal, car l'incidence brewstérienne (59 G pour la glace) est presque réalisée.



Aspect de l'image à 18 h 13 m. La tache correspond à des cristaux de glace situés à 5 820 m d'altitude, et la traînée à des cristaux se répartissant entre 5 640 et 5 000 m. (Photographie : H. Dessens; pose : 1 s.)

Assimilant ainsi les cristaux de ces cirrus à des miroirs horizontaux superposés, nous obtenons les altitudes suivantes :

18 h 07 m : mince couche à 5 150 m;

18 h 13 m : mince couche à 5 820 m et couche s'étendant de 5 640 à 5 000 m;

18 h 20 m : couche s'étendant de 5 150 à 4 840 m

(ces résultats tiennent compte de l'altitude du lieu d'observation : 200 m).

Il semble que l'étude de ce phénomène mérite d'être poursuivie, soit sur place, à Gassi-Touil; soit en tout autre lieu ou, à défaut d'une source d'intensité suffisante, on disposerait d'un projecteur envoyant un pinceau lumineux

étroit, mais de direction variable dans un plan vertical, l'observateur étant situé dans ce même plan vertical à une dizaine de kilomètres du projecteur.

Par l'étude de ce phénomène, on peut espérer obtenir sur les nuages de glace certaines données telles que : altitude de formation ou de fusion des cristaux; apparition et évolution des couches de cirrus, avec possibilité d'application à la prévision; peut-être même, concentration en cristaux dans des nuages mixtes (eau et glace).

(1) H. Weickmann, *Die Eisphase in der Atmosphäre*; U. Nakaya, *Snow crystals.*

(2) E. Alby, *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, n° 2, 1953, p. 51-54.

*(Centre National de la Recherche Scientifique, Observatoire du Puy-de-Dôme.)*

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la nature de l'organe appelé tige ou pédoncule chez les Carpoïdes Cornuta et Mitrata.* Note (*) de M. **Georges Ubaghs**, transmise par M. Paul Fourmarier.

L'organe appelé généralement tige ou pédoncule chez les Carpoïdes Cornuta et Mitrata représente en réalité une sorte de bras; il est donc sans rapport morphologique et fonctionnel avec la tige des Pelmatozoaires. L'auteur l'interprète comme le support endosquelettique d'un prolongement tentaculifère de l'hydrocoele et lui assigne pour premier rôle la capture de la nourriture. Cet organe marque l'extrémité antérieure de l'animal; il convient dès lors, dans les figures, de l'orienter vers le haut et non vers le bas.

La thèque aplatie des Carpoïdes se prolonge par un appendice articulé traditionnellement considéré comme offrant la signification morphologique d'une tige, bien que certains auteurs aient mis en doute sa stricte homologie avec la tige des Pelmatozoaires et que d'aucuns lui aient prêté des fonctions autres que celles normalement assignées à la tige de ces derniers.

L'examen comparatif d'un grand nombre de Carpoïdes m'a conduit à formuler une interprétation de cet appendice radicalement différente de celle que je viens de rappeler. Elle ne concerne toutefois, il est important de le souligner, que les Carpoïdes appartenant aux ordres des Cornuta et des Mitrata.

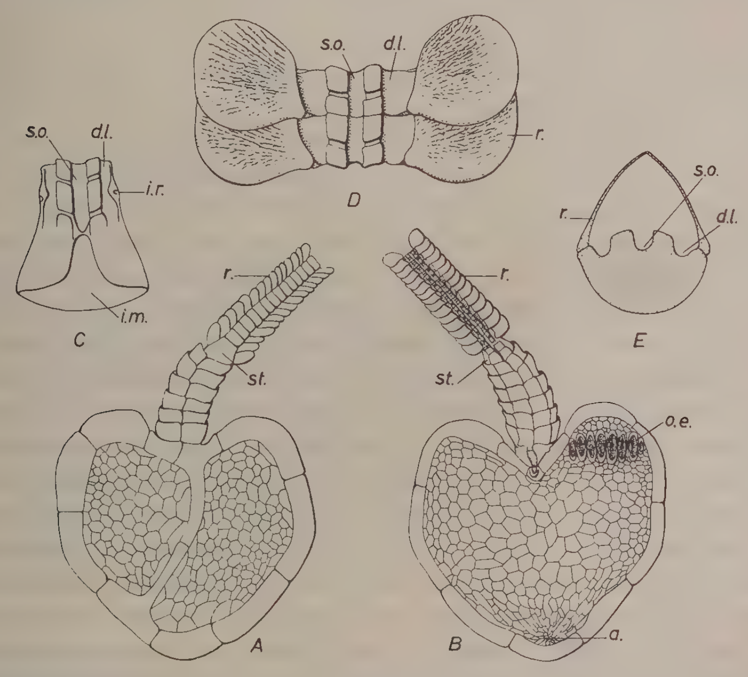
Je préciserai, tout d'abord, les traits principaux de la structure dont il est ici question et qu'on a diversement appelée tige, pédoncule, colonne, stèle ou même queue, en me basant sur l'étude d'un Cornuta de l'Ordovicien inférieur (Trémadocien supérieur et Arénigien inférieur) du département de l'Hérault, *Phyllocystis blayaci* Thoral (*fig.* A et B).

L'appendice articulé de cette espèce comprend trois parties : 1° une partie proximale large et creuse, protégée par des anneaux endosquelettiques télescopiques; 2° une pièce intermédiaire tronconique (stylocone) et 3° une région distale relativement étroite comportant une unique série d'articles placés bout à bout et pourvus chacun d'une paire de plaques de recouvrement.

On compte généralement six anneaux dans la partie proximale, tous formés de quatre pièces, symétriquement disposées par rapport au plan de symétrie de l'organe : deux grandes et deux petites. Les deux grandes se rejoignent à la face inférieure (celle tournée vers le substratum sur lequel reposait l'animal) par une suture disposée suivant le plan de symétrie; elles protègent la face inférieure et la totalité des faces latérales. Les deux petites ne couvrent que la face supérieure et leur suture commune coïncide avec le plan de symétrie.

La pièce intermédiaire ou stylocone (*fig.* C), par sa forme en entonnoir, entraîne une importante réduction du diamètre de l'organe. Aucun canal axial ne la perfore. Sa face proximale est évidée; j'interprète ce creux

comme l'insertion distale de muscles qui, logés dans la partie proximale, actionnaient sans doute l'organe. Sa face inférieure est régulièrement arrondie. Sa face supérieure, dont le bord proximal présente, en son milieu, une profonde échancrure, porte une gouttière longitudinale médiane, limitée par des bords saillants et flanquée, de part et d'autre, par une dépression allongée. En deux points, les bords de la gouttière sont interrompus par de brefs chenaux obliques qui la mettent en communication avec les dépressions latérales. Des plaquettes, dont certaines mobiles, recouvraient la face supérieure.




*Phyllocystis blayaci* Thoral. — A, face inférieure (G × 2,5); B, face supérieure (G × 2,5); C, stylocone, face supérieure (G × 6); D, aulacophore, face supérieure de deux articles distaux (G × 17,5); E, aulacophore, section transversale de la région distale (G × 17,5); Explication des lettres : a, anus; d. l., dépression latérale; i. m., insertion musculaire; i. r., articulation d'une plaque de recouvrement; o. e., organe elliptique; r, plaque de recouvrement; s. o., sillon oral ou longitudinal médian; st., stylocone.

La région distale, trois fois plus longue environ que les deux autres réunies, offre, à son début, un diamètre égal à celui de la face distale du stylocone. A partir de ce point, elle se rétrécit peu à peu vers son extrémité libre. Une seule série d'articles hémicylindriques imperforés (sans canal axial) la compose. Sa face inférieure est arrondie. Sa face supérieure (*fig.* D) porte, en son milieu, une gouttière longitudinale surélevée, qui prolonge celle du stylocone, et, au niveau de chaque article, deux dépressions, l'une à droite l'autre à gauche, en relation avec la gouttière médiane par de courts chenaux, transverses ou obliques. Enfin, à chaque article, s'articule

une paire de plaques mobiles qui, lorsqu'elle se rejoignaient par dessus, couvraient, comme d'un toit, la face supérieure rainurée (*fig.* E). Ce sont les plaques de recouvrement mentionnées plus haut.

Telle est l'organisation générale de l'appendice articulé de *Phyllocystis blayaci*. Cette organisation existe chez tous les Cornuta décrits et, pour l'essentiel, chez *Mitrocystites*, *Mitrocystella*, *Peltocystis*, *Placocystites*, c'est-à-dire chez les Mitrata où j'ai pu l'analyser avec quelque détail. En particulier, seule une méconnaissance de la structure du stylocone a pu laisser croire que cette pièce différait, sinon par des caractères secondaires, dans ces deux ordres de Carpoïdes. Chez les uns comme chez les autres, elle appartient morphologiquement à la portion distale de l'organe et résulte probablement de la différenciation du premier article (ou des premiers articles coalescents ?) de cette région.

Quelle signification convient-il d'accorder à l'appendice articulé que je viens de décrire ? Il me paraît que la gouttière longitudinale médiane courant à sa face supérieure, flanquée de dépressions latérales et protégée par des plaques de recouvrement mobiles, devait abriter, du vivant de l'organisme, quelque prolongement tentaculifère tel que seul l'appareil hydrocœlien en produit chez les Echinodermes. S'il en est ainsi, l'appendice articulé des Mitrata et des Cornuta ne peut plus être assimilé à une tige — ni sur le plan de la morphologie ni sur celui de la fonction — mais bien plutôt à une sorte de bras servant à recueillir la nourriture et à l'acheminer vers la bouche. Il serait prématuré, toutefois, de le tenir pour homologue du bras crinoïdien ou du brachiole cystoïdien, bien que, sans doute, il participe de leur nature et qu'il ait dû jouer, dans l'économie de l'organisme, un rôle probablement équivalent. Son organisation propre et le fait qu'il est unique invitent à lui réserver une désignation particulière : le terme d'*aulacophore* (littéralement : qui porte un sillon), proposé ici, paraît adéquat.

Dans cette perspective nouvelle l'aulacophore des Cornuta et des Mitrata indique l'extrémité antérieure du corps, tandis que l'extrémité opposée est marquée par la présence d'un orifice toujours aisément repérable, l'anus. L'absence d'une ouverture externe qu'on puisse, avec une égale certitude, attribuer à la bouche s'explique par la localisation de celle-ci à la base de l'aulacophore, donc à l'intérieur de la thèque. Cette orientation morphologique (qu'il conviendrait de marquer dans les figures en plaçant l'aulacophore vers le haut et non vers le bas, comme on l'a fait jusqu'ici) correspondait à l'orientation réelle, comme le prouvent notamment le profil longitudinal du corps chez tous les Mitrata et tous les Cornuta et l'incurvation vers la thèque (et non vers la pointe de l'organe) des épines médianes que portent généralement le stylocone et les premiers articles distaux des Mitrata. Quant aux implications théoriques de l'interprétation que je viens rapidement d'esquisser, elles feront l'objet de travaux ultérieurs.

(*) Séance du 13 novembre 1961.

(*Laboratoire de Paléontologie, Université de Liège.*)

MYCOLOGIE. — *De l'existence de « spores levuriformes » formées sur le mycélium d'une Ustilaginale :* Sorosporium melandryi *Sydow.* Note (*) de M^me **Jeannine Zieglé**, présentée par M. Roger Heim.

La sporée du *Sorosporium melandryi* Sydow produite dans les bourgeons floraux du *Melandryum album* (Mill.) Garcke contient constamment à la fois des chlamydospores caractéristiques du genre et des « spores levuriformes ». La culture *in vitro* de ces spores aboutit à leur reproduction. De même, celle du mycélium prélevé dans les tissus vivants de plantes parasitées par *S. melandryi* aboutit à reproduire ces petites spores.

Le genre *Sorosporium* Rudolphi (1) appartient à l'ordre des Ustilaginales. Pour la plupart des espèces qu'il renferme la fonction parasitaire se traduit, aux dépens de la plante-hôte, par l'apparition de tumeurs le plus souvent localisées aux bourgeons floraux.

Dans le genre *Sorosporium*, créé en 1829 (2) avec comme espèce type le *Sorosporium saponariæ*, Sydow décrit le *Sorosporium melandryi* sur *Melandryum album* (Mill.) Garcke.

C'est cette espèce qui a servi de matériel d'étude.

Depuis 1954, à la suite de transmissions expérimentales du *S. melandryi* issu de *M. album* à d'autres *Melandryum* ou *Lychnis*, notamment *Melandryum silvestre* (Schkuhr) Roehl., *Melandryum divaricatum* (Rchb.) Fenzl et *Lychnis Haageana* (hyb. hort. Vilm.), nous avons été conduite à l'examen systématique de tout échantillon de *S. melandryi* trouvé en nature ou récolté à titre expérimental, ainsi qu'à la mise en germination de toute sporée recueillie.

Ces examens nous ont révélé la présence constante, en mélange avec les chlamydospores groupées en glomérules, de petites spores allantoïdes ou subsphériques, très souvent en forme de goutte, mesurant en moyenne : $5,5 \times 3,1\ \mu$.

De telles spores n'ont pas jusqu'à ce jour été signalées. Leur fréquence dans une sporée mûre, recueillie à l'ouverture du bouton floral, est d'environ 25 petites spores pour 100 chlamydospores.

Leur recherche dans des échantillons d'herbier récoltés depuis 1906 en France, Allemagne, Hongrie, Suisse, a donné des résultats constamment positifs (3).

Le fait que nous n'ayions jamais retrouvé ces spores à l'intérieur de fleurs saines ni de fleurs parasitées par d'autres champignons [en particulier l'*Ustilago violacea* (Pers.) Roussel] met en doute l'hypothèse d'un parasite ou saprophyte banal des fleurs de *Melandryum*.

Par ailleurs, nous n'avons jamais observé l'altération morphologique du mycélium du *Sorosporium*, ni la présence dans les glomérules d'un mycélium d'aspect différent, ce qui éloigne, sans toutefois l'éliminer complètement, l'hypothèse d'un hyperparasite.

Il nous a donc paru nécessaire de préciser l'origine de ces spores et leur relation génétique possible avec le *S. melandryi*.

Depuis longtemps les auteurs ont envisagé l'existence de formes conidiennes chez certaines Ustilaginées. Pour ne citer que quelques exemples :

Hanna (1929) [4] sur l'*Ustilago maydis* obtient dans des conditions définies la formation de petites spores; Liro (1938) [5] admet comme probables, sinon prouvées, les relations entre de nombreux *Entyloma* et des formes conidiennes décrites dans les genres : *Cylindrosporium*, *Fusidium*, *Entylomella*, *Rhombiella;* Denise Grouet (1958) [6] met en évidence la parenté de spores fusiformes et de spores en croissant avec le mycélium de l'*Entyloma dahliæ* Sydow, sans toutefois établir avec certitude un cycle d'infection, confirmant ainsi un fait signalé par Ward en 1887 [7].

Notre étude a consisté en l'examen et la culture *in vitro* de :

1° la sporée récoltée à l'ouverture du bouton floral et conservée pendant des temps différents, principalement : 3 ans, 10 mois, 30 jours, 12 jours. Cette sporée est alors constituée d'un mélange de chlamydospores et de spores levuriformes.

2° la sporée en voie de différenciation dans le bouton floral de 5 mm de long. Les glomérules, caractéristiques du genre, présentent alors une partie centrale où commencent à se différencier des chlamydospores et une partie périphérique hyaline, mycélienne, à bourgeonnement levuriforme. De nombreuses spores levuriformes sont présentes.

3° Le mycélium prélevé aseptiquement dans les tissus de plantes malades, avant l'apparition de la différenciation florale. Le mycélium est alors localisé sous forme de pelotons intracellulaires dans les méristèmes des bourgeons axillaires et dans le parenchyme cortical du collet de la plante.

Les résultats ont été les suivants :

— Les chlamydospores germent *in vitro* avec un taux ne dépassant pas 3 % par un mycélium quelquefois ramifié et émettant très exceptionnellement une ou deux sporidies. Leur vitalité est de l'ordre d'un an. Le taux maximal de germination est obtenu après 30 jours de conservation.

— Les spores levuriformes germent dès leur formation et massivement (90 %). Leur vitalité ne dépasse pas 30 jours. Leur culture *in vitro* aboutit en 15 jours à des colonies superficielles de quelques millimètres de diamètre, crustacées, dont la couleur varie du pourpre au brun violet selon les milieux, diffusant abondamment leur pigment dans la gélose.

Elles reproduisent par bourgeonnement des microspores qui reproduisent elles-mêmes ces colonies mycéliennes.

— Le mycélium prélevé dans les tissus de plantes malades autres que les ébauches florales aboutit à la formation *in vitro* de colonies strictement identiques à celles décrites au paragraphe précédent et capables de reproduire des « spores levuriformes ».

Il nous est donc possible d'affirmer que les « spores levuriformes » observées en nature sont issues du mycélium parasite initiateur de tumeurs.

A la lumière des travaux de J. J. Christensen (8) sur les souches monosporidiales de l'*Ustilago zeæ* (Beckm.) Ung. on est en droit d'envisager que la forme « spores levuriformes » que nous observons est la manifestation du mycélium de *S. melandryi* sous un état caryotique différent de celui qui donne naissance aux chlamydospores.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) K. A. Rudolphi, *Linnæa*, 4, 1829, p. 116.
(2) H. Sydow, *Annales mycologici*, 302, 1934, p. 286.
(3) Herbier du Muséum, Paris (Cryptogamie). Herbier G. Viennot-Bourgin.
(4) W. F. Hanna, *Phytopathology*, 19, 1929, p. 415-442.
(5) J. I. Liro, *Die Ustilagineen Finnlando*, 1938, 2 tomes, Helsinki.
(6) D. Grouet, *Rev. Path. végét.*, 1958, p. 217-226.
(7) H. M. Ward, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B 178, 1887, p. 173-185.
(8) J. J. Christensen, *Phytopath. Zeitschr.*, 4, n° 2, 1931, p. 188.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Néoformation possible de dictyosomes et de mitochondries chez le proembryon cœnocytique du* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours du développement du proembryon du *P. Laricio*, un néocytoplasme s'organise progressivement à partir du nucléoplasme du zygote. Les dictyosomes s'y formeraient par confluence et aplatissement de vésicules. Les mitochondries proviendraient de l'évolution de certaines vésicules de grande taille.

La majorité des cytologistes a considéré, pendant longtemps, la néoformation de mitochondries et de dictyosomes comme improbable, sinon impossible. Mais les études faites en microscopie électronique ont remis en question cette attitude et, aujourd'hui, la formation *de novo* de ces organites dans les cellules végétales est envisagée comme un processus très plausible [R. Buvat ([1])].

Les observations présentées dans cette Note sont relatives à certains aspects de l'évolution structurale du « néocytoplasme » chez le proembryon du *Pinus Laricio*. Elles apportent des arguments en faveur d'une néoformation possible de dictyosomes et de mitochondries.

Nous rappellerons tout d'abord que pendant et après la première mitose du zygote, l'abondant nucléoplasme de l'œuf ne se mêle pas au cytoplasme du gamète femelle (*fig.* 1). Cet ancien suc nucléaire s'organise progressivement et contient finalement tous les constituants d'un cytoplasme banal. Pour cette raison, cet ancien nucléoplasme a été appelé « néocytoplasme ».

Devant ces faits on doit se demander si les organites apparus dans le néocytoplasme résultent d'une néoformation véritable ou s'ils proviennent de la prolifération d'éléments venus du cytoplasme maternel voisin. Pour répondre à ces questions, l'organisation du néocytoplasme a été étudiée aux diverses phases du développement du proembryon.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Proembryon à deux noyaux : cytoplasme maternel (c. m.) et néocytoplasme (néo). Un des deux noyaux est visible à droite de la photographie (N) (G × 3 400).

Fig. 2. — Microvésicules (flèche) et vésicules à contenu dense (double flèche) dans le néocytoplasme d'un proembryon à deux noyaux (G × 33 000).

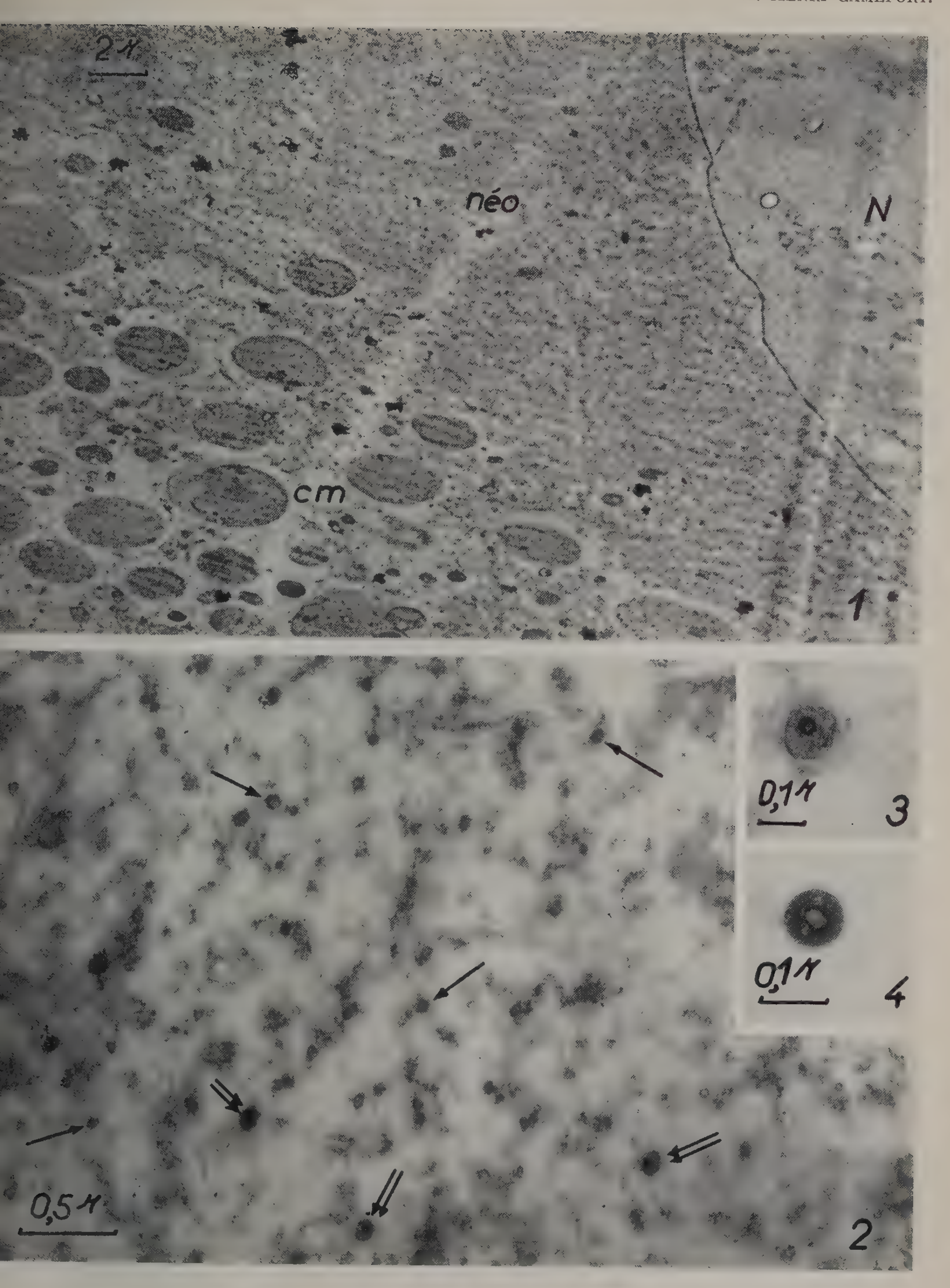
Fig. 3. — Vésicule à contenu dense présentant un granule osmiophile (G × 76 000).

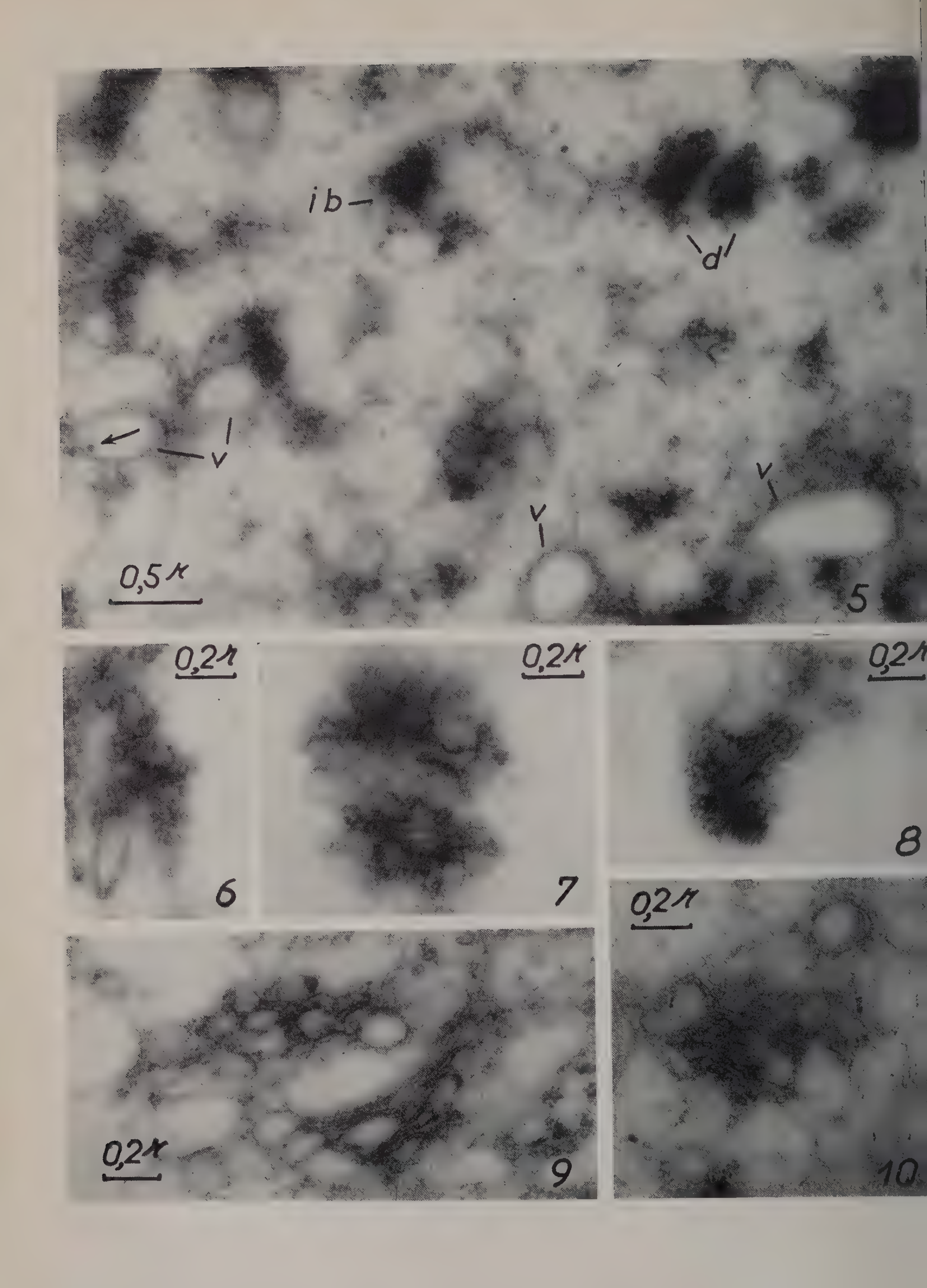
Fig. 4. — Granule osmiophile de grande taille observé à un fort grossissement (G × 116 900).

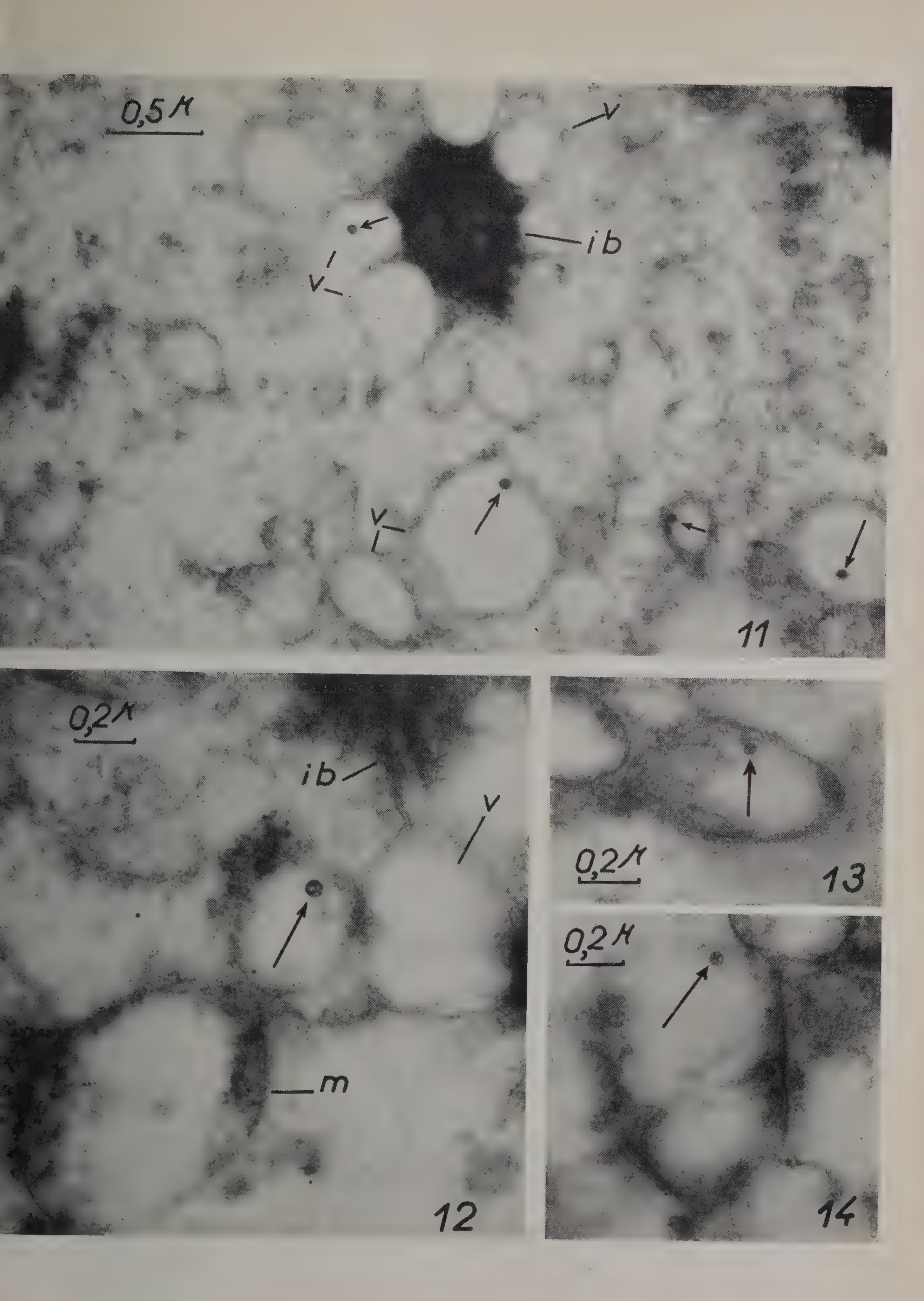
Fig. 5. — Néocytoplasme d'un proembryon à deux noyaux contenant de grandes vésicules (v), des inclusions basophiles (i. b.) et deux dictyosomes (d). La flèche indique un granule osmiophile dans une vésicule (G × 33 000).

Fig. 6, 7 et 8. — Inclusions cytoplasmiques interprétées comme étant des dictyosomes en formation (G × 48 000).

Fig. 9 et 10. — Dictyosomes de proembryons à quatre noyaux (avant la migration de ces derniers) (G × 48 000).


2 µ
néo
N
cm
1
0,5 µ
2
0,1 µ
3
0,1 µ
4


ib
d
v
v
v
v
0,5 μ
5
0,2 μ
6
0,2 μ
7
0,2 μ
8
0,2 μ
9
0,2 μ
10



0,5 μ
v
ib
v
v
11
0,2 μ
ib
v
m
12
0,2 μ
13
0,2 μ
14

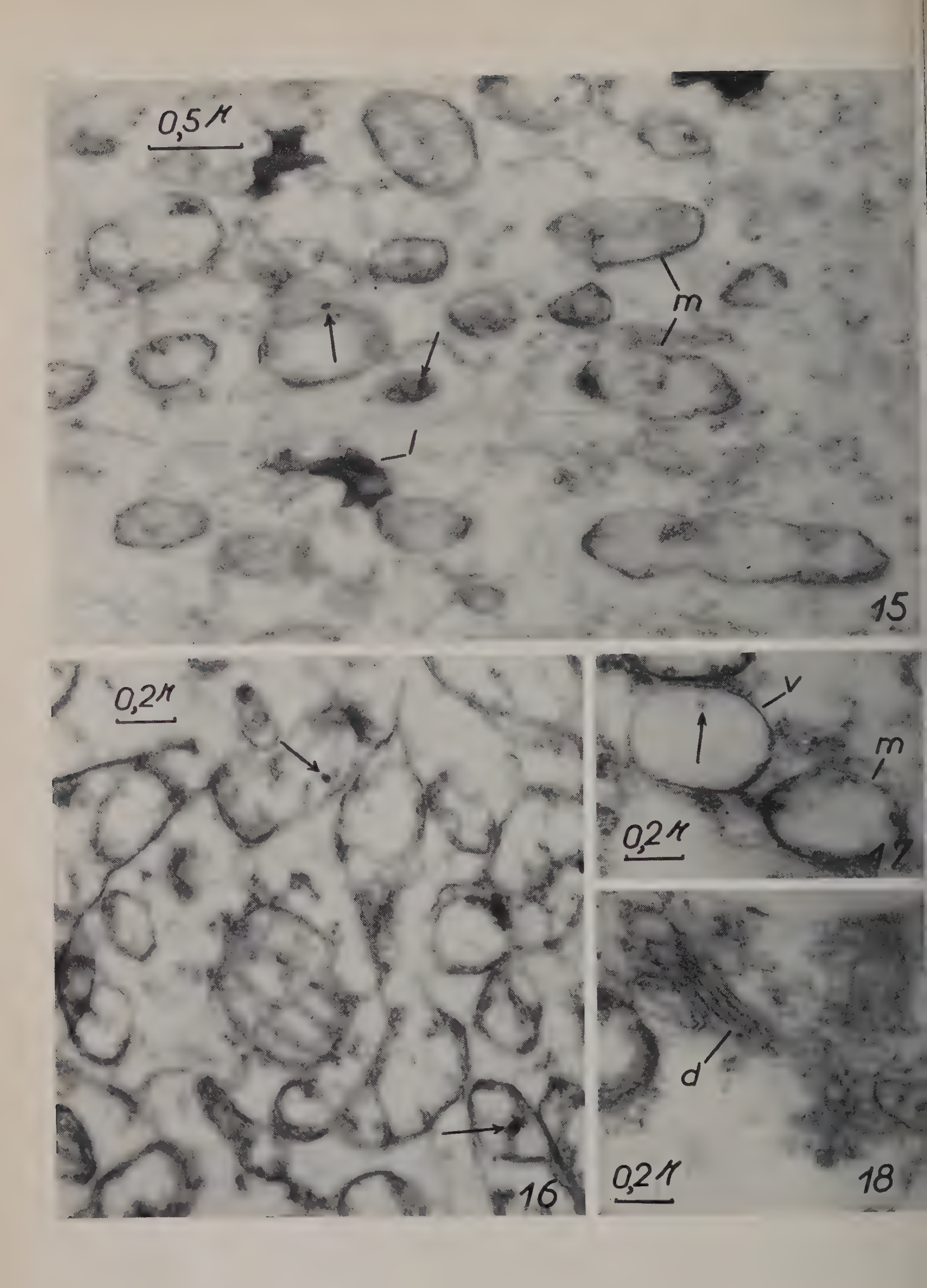

0,5 μ
m
l
15
0,2 μ
16
v
m
0,2 μ
17
d
0,2 μ
18

Fig. 11. — Proembryon à deux noyaux. Nombreuses vésicules de grande taille contenant un grain osmiophile (flèche) (i. b., inclusion basophile; v, vésicule) (G × 33 000).

Fig. 12, 13 et 14. — Proembryon à quatre noyaux. Granules osmiophiles (flèches) dans une vésicule (*fig.* 12), dans des mitochondries (*fig.* 13 et 14) (i. b., inclusion basophile; m, mitochondrie; v, vésicule) (G × 48 000).

Fig. 15 et 16. — Plages de néocytoplasme de proembryons observées après la migration des quatre noyaux. Les flèches désignent les granules osmiophiles contenus dans certains profils mitochondriaux (l, lipide; m, mitochondrie) (*fig.* 15, G × 33 000) (*fig.* 16, G × 48 000).

Fig. 17. — Proembryon à quatre noyaux. Vésicule (v) limitée par une double membrane et contenant un granule osmiophile (flèche) (m, mitochondrie; v, vésicule) (G × 48 000).

Fig. 18. — Dictyosome (d) d'un proembryon à quatre noyaux (après la migration de ces derniers) (G × 48 000).

1. *Proembryon à deux noyaux.* — A la fin de la première mitose du zygote les deux noyaux du proembryon sont séparés par une plage de néocytoplasme très peu structuré. Mises à part des inclusions basophiles [2], le néocytoplasme ne contient que des formations vésiculeuses. Les plus nombreuses sont des microvésicules mesurant 60 mμ de diamètre (*fig.* 2) mais à côté de celles-ci on peut aussi observer des vésicules un peu plus larges que les précédentes et caractérisées par la densité de leur contenu et la présence en leur sein d'un granule très osmiophile (*fig.* 2 et 3). Examiné à un très fort grossissement chacun de ces granules montre, dans une substance fondamentale fortement osmiophile, une ou plusieurs inclusions de contour parfois circulaire mais le plus souvent polygonal (*fig.* 4). Pour achever la présentation de ce néocytoplasme, il convient de signaler la présence de vésicules de larges dimensions (500 mμ de diamètre) et de formations tubuleuses. Cependant ces formations sont assez rares à ce stade de développement tout au moins.

Par contre, dans certains proembryons binucléés, sans doute plus âgés, le nombre des grandes vésicules s'est accru (*fig.* 5 et 11), et ces dernières deviennent alors des éléments prépondérants du néocytoplasme. Dans ces vésicules dilatées il n'est pas rare d'observer un granule osmiophile comparable en tous points à celui que contient chacune des vésicules denses précédemment décrites (*fig.* 11). A ce stade la présence de mitochondries et de dictyosomes est exceptionnelle. Mais à propos de ces derniers il faut noter que de nombreuses images évoquent des éléments golgiens en voie de formation (*fig.* 6, 7 et 8). Ce sont des amas de vésicules dont certaines sont légèrement aplaties et empilées comme les saccules d'un dictyosome (*fig.* 6). Parfois des profils de saccules sont régulièrement dilatés en chaînette comme s'ils provenaient de la confluence de vésicules incomplètement fusionnées (*fig.* 7). Ces dictyosomes (?) encore peu différenciés sont toujours très osmiophiles et sont très souvent situés au voisinage, ou au sein même, d'éléments basophiles. Sans dire pour autant qu'ils naissent de la matière même de ces éléments, on peut affirmer qu'il y a une coïncidence topographique étroite entre certaines inclusions basophiles et les ébauches golgiennes.

2. *Proembryon à quatre noyaux.* — Dans le néocytoplasme des proembryons à quatre noyaux, avant la migration de ceux-ci au pôle basal de l'oosphère, des mitochondries en assez grand nombre peuvent être observées. De plus, on distingue dans de nombreux profils mitochondriaux, des granules osmiophiles identiques à ceux des vésicules des proembryons plus jeunes (*fig.* 13 et 14). Associées à ce chondriome indiscutable, des vésicules occupent une place encore importante dans le néocytoplasme (*fig.* 12). Les dictyosomes montrent pour certains un aspect peu différencié, comparable à ce qui a été décrit précédemment, mais pour d'autres une organisation typiquement golgienne est déjà réalisée (*fig.* 9 et 10).

Pendant leur migration au pôle basal de l'oosphère les quatre noyaux du proembryon entraînent avec eux le néocytoplasme qui, à ce moment, contient en abondance des mitochondries bien différenciées (*fig.* 15 et 16). Par contre, le nombre des vésicules a considérablement baissé et parmi celles qui subsistent, certaines sont limitées par une membrane double (*fig.* 17).

Les dictyosomes observés à ce stade du développement présentent une organisation typique. Chacun d'eux est formé, en effet, par un empilement régulier de quatre à six saccules aplatis et dilatés en ampoules sur leurs bords (*fig.* 18).

*Conclusion.* — Les faits caractérisant l'organisation du néocytoplasme chez le proembryon du *P. Laricio* peuvent être interprétés de la façon suivante :

1° La structure primordiale du néocytoplasme est essentiellement constituée par des vésicules dispersées dans le hyaloplasme.

2° Les dictyosomes se formeraient par assemblage et aplatissement de vésicules de petite taille, au contact ou à l'intérieur même de certaines inclusions basophiles.

3° Les mitochondries résulteraient d'une évolution de certaines vésicules de grande dimension. Un élément permanent, le granule osmiophile serait conservé lors du passage du stade vésiculaire au stade mitochondrial.

Cette interprétation n'interdit pas formellement l'hypothèse d'une entrée plus ou moins massive, dans le néocytoplasme de mitochondries et de dictyosomes venant du cytoplasme maternel. Cependant rien dans nos observations n'a paru montrer un tel afflux d'organites cellulaires. La néoformation de dictyosomes et de mitochondries paraît donc ici un processus très probable.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) R. Buvat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1014.

(2) H. Camefort, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2918.

(*Laboratoires de Botanique
de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formations libéro-ligneuses surnuméraires chez le* Corrigiola telephiifolia *Pourr. et le* C. littoralis *L.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Des formations libéro-ligneuses surnuméraires se produisent dans les racines, ainsi que dans les courtes tiges souterraines chez le *Corrigiola telephiifolia* et le *C. littoralis.* Elles sont dues au cloisonnement d'assises génératrices successives qui prennent naissance dans des régions de plus en plus externes du péricycle.

La présence de formations libéro-ligneuses surnuméraires dans la famille des Illécébracées, a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'observations, principalement de Petersen ([1]), Holmes ([2]), Luders ([3]) et Pfeiffer ([4]). Cependant, ces deux derniers auteurs mentionnaient l'existence de telles formations chez plusieurs genres, sans préciser les espèces examinées. De nouvelles recherches s'imposaient aussi sur la question de savoir si les faisceaux surnuméraires signalés dans les organes souterrains, se retrouvent dans les tiges aériennes.

Nous nous sommes consacré tout d'abord à l'étude du *Corrigiola telephiifolia* Pourr. Cette Illécébracée, originaire de la région méditerranéenne, est pourvue d'une racine pivotante vivace dont la longueur varie de 10 à 20 cm; la section transversale de la portion âgée, ordinairement elliptique, peut atteindre au moins 8 mm de plus grand diamètre.

La région centrale de la racine est occupée par le bois et le liber secondaires consécutifs au cloisonnement de l'assise génératrice normale. Le xylème forme un cylindre continu, constitué de vaisseaux et de parenchyme entremêlé parfois de petits amas sclérenchymateux. L'anneau libérien se compose de tubes criblés, de parenchyme et de rayons médullaires. Ces formations secondaires très développées masquent le bois et le liber primaires.

La coupe d'une racine de 2 mm de diamètre, permet de constater déjà l'apparition d'un cercle de faisceaux dus à l'activité d'une assise génératrice d'origine péricyclique. Ces faisceaux surnuméraires restent distincts, séparés par un parenchyme formé d'éléments à paroi mince et cellulosique.

A des niveaux plus âgés, on voit apparaître, à chacun des pôles de la section elliptique, deux arcs générateurs lesquels prennent naissance aux dépens d'assises plus externes du péricycle; on aperçoit même parfois, en dehors, le début d'un troisième arc générateur. Il s'établit ainsi autant de nouvelles formations libéro-ligneuses successives. Le parenchyme interposé aux faisceaux de chacun de ces arcs conserve toujours ses parois minces et cellulosiques.

Le périderme, d'origine corticale, est très précoce; le liège, d'abord assez mince, n'acquiert une certaine épaisseur que dans les parties âgées de la racine; quant au phelloderme, il reste peu développé.

La section de l'organe végétatif souterrain, dans la région tout à fait supérieure du pivot, révèle une structure fort différente : on observe, au centre, une large moelle parenchymateuse dont le diamètre atteint au moins 2 mm; elle renferme un nombre considérable de macles d'oxalate de calcium.

Autour de cette moelle, se trouve le cercle normal de formations libéro-ligneuses; mais ici, les faisceaux restent complètement distincts, séparés par des bandes de parenchyme cellulosique où l'on remarque encore d'assez nombreux éléments oxalifères.

En dehors, il s'établit deux ou trois assises génératrices successives d'origine péricyclique; il en résulte l'apparition de nouveaux cercles concentriques de faisceaux surnuméraires secondaires; le parenchyme interfasciculaire conserve ses parois minces et cellulosiques.

A ce niveau, l'organe doit être considéré non plus comme une racine, mais comme une tige. Cette structure ne s'observe d'ailleurs que sur une faible hauteur; des coupes en séries pratiquées à quelques millimètres en dessous, montrent la transition graduelle de la tige à la racine. Ici, le périderme, d'origine sous-épidermique, comprend un liège épais avec un phelloderme bien développé.

Ces observations permettent de conclure que, chez le *Corrigiola telephiifolia*, le pivot de la racine se continue, au-dessus du collet, par une souche qui présente les caractères morphologiques d'une tige. La hauteur de cette souche atteint à peine 1 cm; le diamètre de sa section transversale s'élève parfois jusqu'à 9 mm; la forme de cette section varie suivant les spécimens.

De cette souche partent de nombreuses tiges aériennes herbacées, complètement dépourvues de formations surnuméraires; on n'y voit qu'un seul cercle de faisceaux de faible taille.

A titre de comparaison, nous avons examiné le *Corrigiola littoralis* L., espèce annuelle. La section transversale de la racine principale révèle l'absence de moelle; le centre est occupé par le cylindre libéro-ligneux secondaire normal. En dehors, il se produit, de bonne heure, un cercle de faisceaux dus à l'activité d'une assise génératrice péricyclique. A des niveaux plus âgés, ces formations surnuméraires s'accroissent sensiblement; puis, plus à l'extérieur, vers chacun des pôles de la section elliptique de l'organe, on remarque l'apparition d'un arc générateur de nouveaux faisceaux d'origine péricyclique. Le parenchyme interfasciculaire conserve ses parois minces et cellulosiques.

Comme dans l'espèce précédente, le pivot de la racine se continue, au-dessus du collet, par une souche très courte et épaisse, laquelle présente la structure d'une tige; toutefois le diamètre de la moelle se montre plus faible que chez le *C. telephiifolia*; les macles y sont moins nombreuses, mais volumineuses. Autour de cette moelle, les faisceaux libéro-ligneux du cercle normal restent distincts; puis, en dehors, apparaissent deux cercles

successifs de faisceaux surnuméraires lesquels ont leurs initiales dans le péricycle. De cette souche partent des tiges aériennes fort grêles, dépourvues de formations surnuméraires.

*Conclusions.* — Des formations libéro-ligneuses surnuméraires se rencontrent dans les racines du *Corrigiola telephiifolia* Pourr. et du *C. littoralis* L. Leur apparition est très précoce; elles sont dues à l'activité d'assises génératrices successives qui prennent naissance dans des régions de plus en plus externes du péricycle. Chez ces deux espèces, le pivot de la racine se prolonge, au-dessus du collet, par une courte souche dans laquelle se produisent des cercles concentriques de faisceaux surnuméraires d'origine péricyclique. Les tiges aériennes herbacées sont dépourvues de toutes formations surnuméraires.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) M. O. G. Petersen, *Botanik Tidsskrift*, 16, 1888, p. 187.

(2) E. M. Holmes, *Amer. J. Pharm.*, 1892, p. 90.

(3) H. Lüders, *Untersuchungen über die* Caryophyllaceæ *mit einfachem Diagramm*, Diss., Erlangen, 1906.

(4) H. Pfeiffer, *Hand. Pflanzen-anatomie*, Berlin, 9, 1926, p. 159.

*(Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.)*

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la cynurénine sur le développement des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Bouriquet**, présentée par M. Roger Gautheret.

La cynurénine possède des propriétés excito-formatrices relativement faibles à l'égard des tissus de Topinambour, mais agit en synergie avec l'acide indole-acétique; elle empêche, d'autre part, l'effet toxique de l'acide indole-acétique de se manifester vis-à-vis des tissus tumoraux de Scorsonère.

La cynurénine est un facteur indispensable à la formation des pigments chez certains insectes et c'est, d'autre part, un intermédiaire dans le métabolisme du tryptophane. La cynurénine est une étape dans la transformation du tryptophane en acide nicotinique chez les animaux ainsi que chez certains microorganismes. On a montré aussi que certaines races de *Neurospora* sont capables de transformer la cynurénine en acide anthranilique, qui s'est révélé, par ailleurs, être un précurseur de tryptophane.

Étant donné le rôle de la cynurénine dans la dégradation et la synthèse du tryptophane, il paraissait intéressant d'étudier son comportement à l'égard des tissus végétaux. Kulescha [1] a signalé que la cynurénine

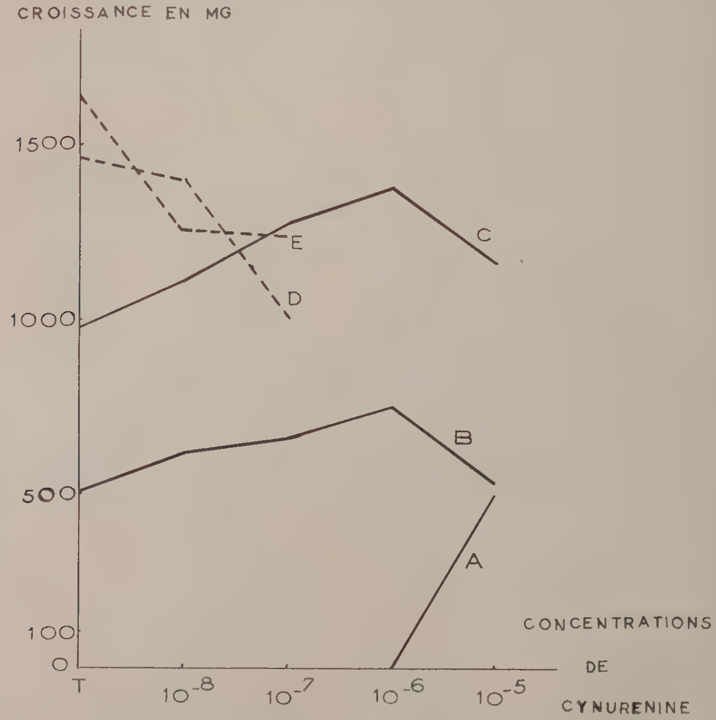



Fig. 1. — Action conjuguée de la cynurénine (A) et de l'acide indole-acétique ($10^{-8}$ : B; $10^{-7}$ : C; $10^{-6}$ : D; $10^{-5}$ : E) sur la prolifération des tissus de Topinambour.

n'augmente que faiblement la teneur en auxine des tissus végétaux; on pouvait toutefois se demander si ce composé était capable de modifier l'action exercée par l'acide indole-acétique. Pour tenter de répondre à cette question, j'ai utilisé d'une part des tissus de tubercules de Topinambour qui sont hétérotrophes aux auxines et, d'autre part, des tissus de crown-gall de Scorsonère dont la croissance n'est généralement pas stimulée par l'acide indole-acétique.

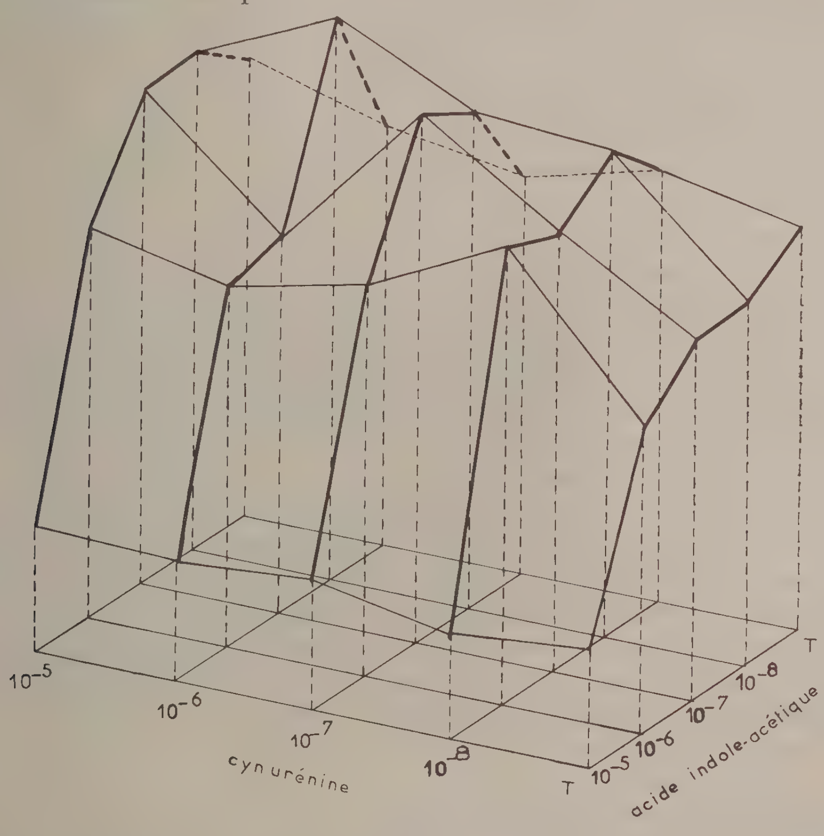



Fig. 2. — Action conjuguée de la cynurénine et de l'acide indole-acétique sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère.

1. *Tissus de Topinambour.* — La cynurénine est douée de propriétés excitoformatrices à l'égard du xylème de Topinambour (*fig.* 1 A), mais son action est faible puisque son seuil est de l'ordre de $10^{-6}$ et que même à $10^{-5}$ la croissance est seulement de l'ordre de celle observée en présence de $10^{-8}$ d'acide indole-acétique (B).

La cynurénine, associée à l'acide indole-acétique, modifie l'action de ce dernier; la croissance obtenue en présence de $10^{-8}$ ou $10^{-7}$ d'acide indole-acétique est exaltée par la cynurénine (*fig.* 1, B et C). Par contre, la cynurénine à $10^{-8}$ et $10^{-7}$ réduit de façon importante l'action exercée par l'acide indole-acétique à $10^{-6}$ et $10^{-5}$ (*fig.* 1, D et E). La cynurénine se

comporte donc comme un synergiste, puisqu'elle favorise l'effet des faibles doses d'acide indole-acétique et accuse la toxicité de ce dernier aux concentrations élevées. Il faut toutefois signaler qu'en présence de doses paraphysiologiques d'acide indole-acétique, la cynurénine joue un rôle anti-toxique extrêmement net, si elle est employée à des concentrations suffisamment fortes.

2. *Tissus de crown-gall de Scorsonère.* — On sait que, dans les conditions normales, la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère n'est pas stimulée par l'acide indole-acétique : celui-ci ne fait que provoquer un ralentissement de la croissance des colonies tissulaires, ralentissement d'autant plus important que la dose utilisée est plus élevée.

La cynurénine n'a, à elle seule, pratiquement aucune action sur la prolifération de ces tissus : même à $10^{-5}$ ce composé ne manifeste aucune toxicité.

Quand on associe la cynurénine à l'acide indole-acétique (*fig.* 2), on constate une stimulation de la croissance qui est particulièrement nette en présence de $10^{-7}$ de cynurénine. D'autre part, ce composé empêche l'effet inhibiteur de l'acide indole-acétique de s'exercer. Ce rôle anti-toxique se manifeste quelle que soit la dose de cynurénine ($10^{-8}$ à $10^{-5}$), à condition que la concentration d'acide indole-acétique ne soit, elle-même, pas trop élevée et ne dépasse guère $10^{-6}$.

La cynurénine agit donc différemment selon la dose d'acide indole-acétique en présence de laquelle elle intervient. Tantôt elle agit en synergie avec l'auxine, tantôt elle se comporte comme un antagoniste et se montre anti-toxique. Il est difficile de penser que la molécule de cynurénine, puisse jouer simultanément un double rôle. Il paraît plus logique d'admettre que ce composé doit être métabolisé par les tissus végétaux et aboutit à la formation de composés qui exercent une action différente sur les phénomènes de prolifération cellulaire.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) KULESCHA, *Rev. gen. Bot.*, 59, 1952, p. 92.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Renonculacées. Développement du proembryon chez le* Trollius europæus *L.* Note (*) de M^lle^ **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

Le *Trollius europæus* L. fait partie de la famille embryogénique du *Myosurus minimus* L. Les premières divisions sont très régulières et la loi des nombres est respectée jusqu'à la quatrième génération. La formation d'un tissu hypophysaire bien développé rapproche beaucoup cette espèce des *Clematis* et des *Anemone*.

Au sujet de l'embryogénie des Helléborées, nous disposons principalement des données, parfois assez peu précises, de F. Hegelmaier [1] sur l'*Helleborus fœtidus* L. et de A. Osterwalder [2] sur l'*Aconitum Napellus* L. Tout dernièrement, nous avons suivi de près la marche du développement embryonnaire chez l'*Isopyrum fumarioides* L. [3]. Nous nous sommes adressée au *Trollius europæus*, de la même tribu, parce qu'il rappelle, par le nombre et la disposition de ses carpelles, la structure du gynécée des Clématidées et des Anémonées. Cependant, chez le *Trollius*, les ovules fertiles sont, généralement, en nombre supérieur à un, et le fruit est déhiscent, contrairement à ce qui se passe parmi les représentants des deux autres tribus.

Aux premiers stades du développement embryonnaire, chez le *Trollius europæus*, correspondent des formes habituelles très régulières qui reproduisent celles qu'on rencontre chez le *Myosurus minimus* L. [4]; en particulier, la loi des nombres est souvent observée jusqu'à la quatrième génération. L'embryon bicellulaire de la première génération (*fig.* 1) engendre une tétrade de la catégorie $A_2$ (*fig.* 4), avec deux cellules juxtaposées, issues de *ca*, et deux superposées, *m* et *ci*, issues de *cb*. A la troisième génération (*fig.* 7), les quadrants sont placés sur un même plan horizontal; *m* est devenu bicellulaire; *ci* a donné naissance à deux éléments superposés, *n* et *n'*. La quatrième génération est caractérisée, dans les formes les plus régulières, par deux étages superposés de quatre octants, un étage quadricellulaire correspondant à *m* et, probablement, quatre cellules qui proviennent de *ci* (*fig.* 11). Cependant, des octants se sont parfois juxtaposés (*fig.* 9 *à gauche*). Dès ces premiers termes du développement, nous remarquons assez souvent une tendance à l'accélération des divisions au niveau de *cb* (*fig.* 2), puis de *m* (*fig.* 5 et 6).

Les stades qui font suite à la quatrième génération sont beaucoup moins réguliers. En particulier, des cloisons anticlines, orientées parallèlement aux parois méridiennes (*fig.* 12 *à gauche*, *fig.* 14), ou périclines (*fig.* 12 *à droite*) peuvent se former au niveau des octants supérieurs. Les premières parois des octants inférieurs sont verticales (*fig.* 12 et 13 *à gauche*) ou horizontales (*fig.* 12 *à droite*). Aussi les limites entre les étages *l* et *l'* n'apparaissent-elles pas toujours très nettes (*fig.* 14). Les segmentations en *m*

sont nombreuses et orientées de façon très variable, si bien qu'il se forme un tissu hypophysaire très développé qui pénètre parfois en forme de coin dans l'axe hypocotylé (*fig.* 19). Les initiales de l'écorce au sommet radiculaire sont tardivement identifiables (*fig.* 20). Les cellules sous-jacentes constituent le primordium de la coiffe. Le suspenseur relativement court provient de la segmentation des cellules *n* et *n'*.

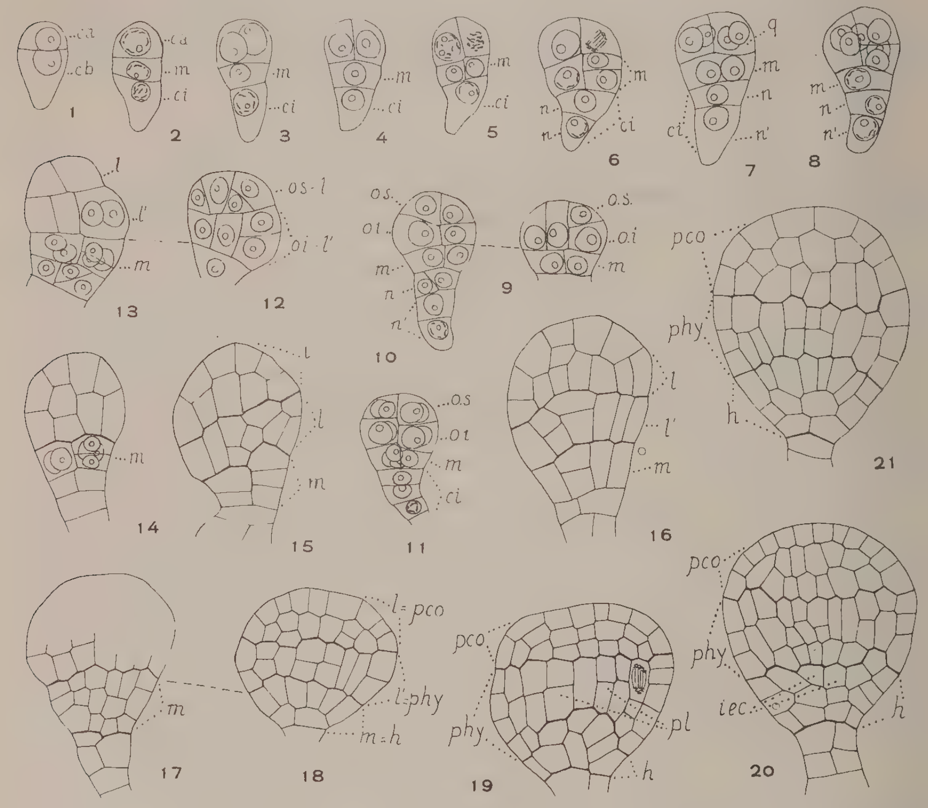



Fig. 1 à 21. — *Trollius europæus* L. — Les premiers termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *q*, quadrants; *os* ou *l*, octants supérieurs qui engendrent la partie cotylée; *oi* ou *l'*, octants inférieurs qui engendrent la partie hypocotylée; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *h*, hypophyse; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 9 et 10, deux coupes voisines d'un même proembryon; de même en 12 et 13; également en 17 et 18. (G × 326.)

Le *Trollius europæus* appartient à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* ([4]). Ce n'est que, au stade des octants, qu'il présente, par rapport à l'archétype, des variations dans la direction des cloisons. Comme on pouvait s'y attendre, d'après la structure du gynécée, le *Trollius europæus* se rapproche de l'*Anemone Pulsatilla* ([5]) et du *Clematis recta* ([6]) par l'accélération des divisions en *m*, et, plus particulièrement de la première espèce, par la production d'un tissu hypophysaire très développé pouvant être

« cunéiforme », et pénétrer profondément dans l'hypocotyle. Il semble que le développement de l'embryon soit, au contraire, très différent de celui de l'*Helleborus fœtidus* (1), où les tétrades appartiendraient à diverses catégories et où les stades ultérieurs présentent une grande irrégularité. Les différences sont également marquées avec l'*Aconitum Napellus* (2) où les tétrades seraient parfois en $A_1$. L'embryogénie du *Trollius europæus* diffère profondément de celle de l'*Isopyrum fumarioides* (3) caractérisée par l'existence d'une seule sorte de tétrade qui se rattache à la catégorie $C_2$.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) F. Hegelmaier, *Vergleichende Untersuchungen über die Entwicklung dikotyledoner Keime*, Stuttgart, 1878.

(2) A. Osterwalder, *Flora*, 85, 1898, p. 254.

(3) Ly Thi Ba, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1603.

(4) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 542-549, 629-636, et 718-725; 59, 1912, p. 25-31. *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : *Première période du système*, Hermann et Cie, Paris, 1948, p. 29-32.

(5) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 131-135, et 144-147.

(6) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 57, 1910, p. 246-250; et 266-275.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition de croissance provoquée par les extraits de conidies de* Peronospora Tabacina *Adam*. Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Il est connu que les spores de certains champignons germent difficilement lorsqu'elles se trouvent en quantité importante. Cette « auto-inhibition » liée à la synthèse d'inhibiteurs hydrosolubles, a particulièrement été remarquée chez *Puccinia graminis* var. *Tritici* (Allen, 1956) [1] ainsi que chez *Peronospora tabacina* (Shepherd et Mandryk, 1961) [2]. Or, nous avons observé que les extraits aqueux obtenus avec les conidies de ce dernier parasite, exerçaient parfois une action dépressive sur la croissance en hauteur des très jeunes plantules de tabac.

A la suite de cette constatation, nous avons essayé de préciser dans une première étape de travail, le mode d'action de ces extraits en recourant au test auxinique de l'élongation des segments du coléoptile d'avoine. Compte tenu des résultats acquis, nous avons étudié la possibilité d'une dégradation de l'acide indol-β- acétique (AIA) par un système enzymatique qui serait présent dans les conidies. La présente Note rend compte des résultats obtenus.

Les extraits sont préparés de la manière suivante :

Les conidies sont prélevées à l'aide d'un pinceau, dans un tampon phosphates à pH 5, contenant 1 % de saccharose, avec ou sans acide indol-β- acétique à une concentration égale à 1 mg/l. L'extraction est poursuivie pendant 12 h à + 4°C et à l'obscurité totale. Après filtration rapide, l'extrait est plus ou moins dilué selon l'essai envisagé puis éprouvé. D'après les normes habituellement utilisées dans notre laboratoire, les tests sont effectués en chambre conditionnée avec des sections de 5 mm prélevées à 3 mm du sommet de coléoptiles ayant 72 h d'âge.

En l'absence d'acide indol-β- acétique (AIA), l'extrait détermine une nette inhibition comme le montre le tableau ci-après, où les élongations sont exprimées en pourcentages de l'élongation obtenue avec la solution tampon.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Extrait (concentration en conidies par millilitre) | 0 | $200.10^3$ | $100.10^3$ | $20.10^3$ | $4.10^3$ | $2.10^3$ |
| Élongation (en % de celle du témoin 100 après 22 h) | 100 | 66 | 80 | 91 | 93 | 95 |

D'autres expériences réalisées avec des dilutions beaucoup plus élevées n'ont jamais révélé d'effet accélérateur.

En présence d'acide indol-β- acétique à 1 mg/l, nous avons obtenu une forte inhibition; dans le tableau suivant, les élongations sont exprimées

en pourcentages de l'élongation déterminée par la solution tampon contenant 1 mg/l d'AIA.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Extrait (concentration en conidies par millilitre) | 0 | $200.10^3$ | $100.10^3$ | $20.10^3$ | $4.10^3$ | $2.10^3$ |
| Élongation (en % de celle du témoin 100 après 22 h) | 100 | 45 | 70 | 97 | 98 | 107 |

En fait, les pourcentages d'inhibition varient légèrement d'un essai à l'autre, mais restent toujours très élevés. Au-delà d'une concentration égale à $20.10^3$ conidies/ml, l'extrait n'exerce plus d'action significative. En outre, des expériences portant sur des extraits obtenus dans le tampon seul et où l'AIA n'était ajouté qu'au moment des tests, ont donné les mêmes résultats : dans tous les cas, une forte inhibition de croissance a été révélée.

La présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de croissance étant probable, nous avons essayé d'obtenir des informations supplémentaires en ajoutant au milieu de culture, soit de l'acide malique, soit de l'acide fumarique. En effet, nous connaissons le rôle important que jouent les acides dicarboxyliques dans le déterminisme de la croissance et plus particulièrement dans la levée de l'inhibition provoquée par certains inhibiteurs, notamment l'acide iodoacétique. Utilisant les deux acides ci-dessus, à raison de 30, 60 et 120 mg/l, nous n'avons jamais observé une diminution sensible de l'inhibition induite par un extrait standard titrant $200.10^3$ conidies/ml. Par ailleurs, étant donné que l'inhibition pouvait résulter d'une interaction au niveau de groupes thiols comme c'est le cas avec les lactones non saturées, nous avons essayé de protéger les coléoptiles avec le dithiopropanol ou BAL qui lève l'inhibition provoquée par la protoanémonine (Thimann, 1956) ([3]). En fait, tous nos essais ont été négatifs même lorsque le BAL, à diverses concentrations, était ajouté au milieu de culture, 6 h avant l'extrait inhibiteur.

Compte tenu des résultats ci-dessus, nous avons étudié les possibilités d'une dégradation de l'AIA suivant le protocole ci-après : $100.10^3$ conidies/ml sont extraites par la solution tampon pH 5, dosant 10 μg/ml d'acide indol-β- acétique; dans les mêmes conditions, un extrait témoin à $100.10^3$ conidies/ml est préparé sans hétéroauxine. Au temps zéro et après 12 h de séjour à + 4°C et à l'obscurité, l'étude spectrophotométrique de l'extrait conidien est faite dans l'ultraviolet; nous avons retrouvé intact le spectre de l'AIA, avec son sommet caractéristique à 280 mμ et son épaulement compris entre 285 et 290 mμ. Par ailleurs, nous avons effectué des dosages photocolorimétriques de l'AIA en présence ou non de conidies : réactif de Salkowski, estimation de la densité optique à 530 mμ, suivant le protocole défini par Pilet (1957) ([4]) pour la mesure de l'activité auxine-oxydasique. Ces recherches ont confirmé

l'absence d'une diminution sensible de l'AIA au cours de l'extraction. Il est donc certain que les extraits de conidies de *Peronospora tabacina* contiennent un ou plusieurs inhibiteurs de croissance actifs sur l'élongation du coléoptile d'avoine et susceptibles d'interférer avec l'auxine.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) P. J. Allen, *Plant Physiol*, 29, n° 31, 1956.

(2) C. J. Shepherd et M. Mandryk, *Austral. Tobacco researches conference*, Canberra, 1961.

(3) K. V. Thimann, *Origine et fonctions des auxines*, Sedes, 1956, p. 123.

(4) P. E. Pilet, *Rev. gén. Botanique*, 64, 1957, p. 106.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

HISTOLOGIE COMPARÉE. — *Signification anatomique et biologique du segment à villosités de l'intestin des Grylloidea (Orthoptères).* Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le tube digestif des Grylloidea se distingue de celui des autres groupes d'Orthoptères par la présence d'un segment à villosités internes, situé en avant de l'orifice du canal des tubes de Malpighi (uretère). Cuénot ([1]) et Sayce ([2]) rattachèrent cette région au proctodeum, Bordas ([3]) en fit la moitié postérieure du « mesenteron ». C'est cette seconde interprétation qui est actuellement admise et qui figure dans les ouvrages récents d'anatomie comparée des Ensifères ([4]). Certaines particularités cytologiques semblant peu compatibles avec l'interprétation classique, il y avait lieu de reprendre l'étude des caractères histologiques des deux zones du « mesenteron », chez *Gryllus bimaculatus* De Geer, en les comparant aux données acquises chez *Locusta migratoria* L. dont l'intestin moyen est uniforme ([5]). L'étude a porté sur l'imago.

La paroi de la *zone antérieure* se compose d'une musculeuse mince et d'une muqueuse formée d'un chorion peu épais et d'un épithélium simple. Son épaisseur passe de 70 à 140 μ dans le sens antéro-postérieur. Les cellules épithéliales, hautes de 50 μ à la limite postérieure, sont caractérisées par un rhabdorium, un noyau ovoïde situé dans la moitié supérieure, un chondriome présentant une bande apicale de mitochondries et un mélange de chondriocontes et de mitochondries dans le reste de la cellule. Les ribonucléines sont abondantes, le glycogène rare, les groupements réducteurs localisés à l'apex. Une α-naphtylestérase est décelable dans tout l'épithélium.

La *zone postérieure* présente une paroi de 40 μ dans la région des villosités. Les cellules épithéliales engagées dans les villosités ont 8 μ de haut, les autres atteignent 25 μ. Leur noyau est sphérique et central, le chondriome ne présente pas de localisation préférentielle. Les ribonucléines, le glycogène, les groupements réducteurs et l'α-naphtylestérase ne peuvent être décelées dans les cellules. La caractéristique essentielle de l'épithélium est l'existence d'une intima chitineuse qu'on peut isoler en détruisant les tissus par la potasse. Au contact de la lumière, elle porte des ornementations différentes suivant les régions : entre les villosités, des dents courtes; au niveau de chaque villosité, une centaine de longues tiges terminées chacune par une dizaine d'aiguilles, l'ensemble formant une sorte de buisson.

Il existe donc de grandes analogies entre la zone antérieure du « mesenteron » de *Gryllus* et l'intestin moyen de *Locusta*, alors que la zone postérieure rappelle l'iléon de l'Acridien. L'« intestin moyen » de *Gryllus*,

au sens admis jusqu'ici, comporterait donc une portion proctodéale, comme le démontrent quelques observations complémentaires :

— le proctodeum des Grylloidea ne comprenait que deux régions, alors que celui des Cælifères en renferme trois. Pourtant, par leurs caractères histologiques, ces deux régions proctodéales de *Gryllus* peuvent être homologuées au côlon et au rectum de *Locusta*. On pouvait donc prévoir l'existence de l'iléon en avant de l'orifice de l'uretère;

— chez *Gryllus*, les deux zones du « mesenteron » sont séparées par un anneau étroit dont l'épithélium est riche en glycogène, caractéristique histochimique qui se retrouve de façon constante dans la valvule proctodéale des Cælifères. Par contre, la valvule décrite au niveau de l'orifice de l'uretère des Grylloidea en est dépourvue et n'est, en fait, que l'un des multiples replis de la muqueuse;

— chez les embryons de *Gryllus*, seule la zone antérieure renferme du vitellus et est donc d'origine endodermique; la zone postérieure montre, à l'éclosion, des cellules déjà munies d'aiguilles chitineuses;

— chez les animaux ayant ingéré une solution de bleu de méthylène, le colorant n'est absorbé que par les cellules de la zone antérieure du « mesenteron » de *Gryllus*, alors qu'on le retrouve dans tout l'épithélium de l'intestin moyen de *Locusta*.

Ce dernier fait remet en cause le rôle des villosités où les auteurs anciens, à l'exception de Cuénot, ont vu le siège probable de l'absorption intestinale. Les cellules des villosités ne possèdent aucun caractère cytologique prouvant qu'elles absorbent ou qu'elles sécrètent l'« humeur rembrunie » [Dufour ([6])] abondante à leur niveau. Ce liquide remplit, entre l'épithélium et la membrane péritrophique, un vaste espace représentant environ la moitié de la lumière et s'étendant de la valvule proctodéale à l'orifice de l'uretère. L'examen de frottis montre qu'il s'agit d'une suspension de microorganismes d'une très grande densité et d'une localisation strictement limitée au segment à villosités. Représentant plusieurs espèces non encore déterminées, ces germes sont très petits, mobiles ou non, le plus souvent indépendants, mais parfois associés en chaînettes. La suspension microbienne possède, après fixation histologique, les caractères histochimiques des polyosides sulfatés; sa mise en évidence est assurée de façon automatique par histoautoradiographie de coupes de tube digestif de grillons ayant reçu une injection de radiosulfate de sodium en « tracer-dose » : 3 h après l'injection, la radioactivité de l'espace à germes est déjà élevée, et, en quelques jours, toute la suspension est marquée. La densité des autoradiographies montre que la concentration bactérienne atteint son maximum au niveau des buissons des villosités. Leur rôle pourrait donc être la constitution de foyers bactériens.

Chez les Orthoptères, les faits précédents n'ont été retrouvés que dans la super-famille des Grilloidea, c'est-à-dire dans les seuls cas où l'appareil excréteur est relié au tube digestif par un uretère. Dans ce groupe, six

genres (*Gryllus*, *Gryllomorpha*, *Nemobius*, *Mogoplistes*, *Oecanthus*, *Gryllotalpa*), représentant quatre des six familles de la faune française, ont été étudiés. Les ornementations chitineuses et les germes y existent toujours, même en l'absence de membrane péritrophique; quand celle-ci manque (*Gryllotalpa*), l'espace à microorganismes est confondu avec la lumière intestinale et les germes ne sont abondants qu'au niveau des villosités.

Les observations relatées montrent donc que l'intestin moyen des Grylloidea est plus court qu'on ne l'admettait jusqu'ici et que sa limite postérieure ne coïncide pas avec le point d'abouchement de l'appareil excréteur, qui s'ouvre entre l'iléon et le côlon. L'iléon est représenté par le segment à villosités qui constituait la zone postérieure du « mesenteron » défini par Bordas. L'intégration de ce segment au proctodeum rétablit la division anatomique de celui-ci en trois parties et, par suite, son homogénéité de structure dans l'ordre des Orthoptères. L'ornementation chitineuse de l'iléon est en rapport avec une fonction spéciale; ce segment constitue, en effet, une poche à microorganismes qui rappelle, par sa position anatomique et la localisation extra-cellulaire des germes, la panse rectale à flagellés des Termites.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) L. Cuénot, *Arch. Biol.*, 14, fasc. 2, 1896, p. 293-341.
(2) O. Sayce, *Proc. R. Soc.* Victoria, 2, série 2, 1898, p. 113-129.
(3) L. Bordas, *Ann. Sc. nat., Zool.*, 5, 1897, p. 1-208.
(4) K. J. Ander, *Opuscula Ent.*, suppl. 2, Lund, VII, 1939, 306 pages.
(5) G. Miquel, *Dipl. Et. sup.., Sc. nat.*, Paris, 1961 (dactyl.).
(6) L. Dufour, *Mém. Acad. roy. Sc.*, 7, 1841, p. 265-347.

(*Laboratoire de Biologie animale, S.P.C.N.,*
*Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le Moineau domestique peut développer son activité sexuelle et la maintenir dans l'obscurité complète.* Note (*) de MM. **Marcel Vaugien** et **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

La lumière est généralement considérée comme le facteur externe essentiel, voire spécifique, réglant le cycle reproducteur des oiseaux sauvages, tandis que d'autres influences émanant du milieu : température, nourriture, sollicitations impliquées dans le rythme journalier de vigilance, etc. sont souvent méconnues.

En opposition avec la notion classique qui confère un rôle gonado-stimulant fondamental à la lumière, les expériences originales de l'un de nous avaient révélé (1951-1952) la particularité de la Perruche ondulée, nidicole qui, non seulement manifeste une activité sexuelle intense dans l'obscurité complète mais, de plus, présente, dans ces conditions, une puberté précoce ([1]). L'origine exotique de cette espèce soulevait la possibilité d'un comportement aberrant, aussi était-il opportun de soumettre à l'obscurité prolongée un oiseau indigène, comme le Moineau, dont le cycle annuel est nettement tranché.

— Des moineaux mâles (*Passer domesticus*), capturés en automne, furent gardés dans une volière extérieure. A partir de la fin de l'hiver, à deux reprises, plusieurs furent répartis, isolément ou par deux, dans de petites cages, dépourvues de perchoir, mesurant 45 cm de largeur, 70 cm de longueur et seulement 15 cm de hauteur. Les cages étaient installées dans une pièce totalement obscure dont la température restait toujours voisine de 18°. La nourriture, identique depuis la capture, se composait de millet, d'alpiste, de pâtisserie (pain de Savoie) et d'eau vitaminée.

La première expérience, entreprise le 13 mars 1961 alors que les testicules commençaient à se développer (moyenne : 42 mg), s'acheva après 34 jours d'obscuration. Le poids testiculaire moyen des cinq mâles sacrifiés après ce délai avait progressé jusqu'à 127 mg, tandis que celui des témoins demeurés dans la volière, à la lumière naturelle, atteignait 429 mg. Dans tous les cas, la gonade, en état de maturité, montrait de nombreux spermatozoïdes.

La seconde épreuve débuta le 20 avril, au moment de la pleine activité, et se prolongea durant 65 jours. Au terme de ce séjour, les testicules des quatre individus expérimentés étaient toujours actifs, leur poids moyen (432 mg) étant néanmoins un peu inférieur à celui relevé, au même moment, chez les mâles de la volière (460 mg).

— Il ressort de ces deux expériences que :

*a.* le développement sexuel printanier peut se poursuivre, mais plus lentement, malgré l'obscurité totale;

*b*. l'état de maturité, préalablement atteint, peut persister plus de deux mois en l'absence de lumière.

Les présents résultats sont en contradiction avec les expériences communément décrites qui, toutes, attestent que l'éclairement dispensé selon des durées variées, continues ou fractionnées, conditionne étroitement, dans toute son étendue, le cycle génital des nidicoles des régions tempérées [2].

— Le comportement singulier du Moineau peut s'interpréter de façon satisfaisante à l'aide de nos données récentes tendant à montrer que l'activité métabolique caractéristique de l'état de veille est, par sa durée ou sa distribution journalière, une condition fondamentale de la reprise sexuelle [3]. Dans nos expériences, le Moineau, soustrait à l'incidence limitative de la période diurne naturelle, adopta un rythme différent de veille et d'alimentation mis en évidence par l'examen régulier des mangeoires dont le contenu diminua, chaque jour, au cours d'une période plus longue que celle observée pendant les jours courts.

La privation de lumière, corrélative d'un étalement de la période de veille, est ainsi compatible avec un niveau métabolique relativement élevé et maintenu que décelèrent, par ailleurs, les contrôles de la température rectale. Le cas du Moineau paraît donc s'identifier à celui de la Perruche ondulée et concourt à accréditer notre point de vue selon lequel *le régime métabolique de veille, entretenu par des prises de nourriture suffisamment rapprochées, constitue une condition physiologique essentielle régissant la gonadostimulation.*

Il convient de remarquer que la lenteur apparente du développement sexuel dans le noir pourrait être en rapport avec l'adaption initiale à l'obscurité qui, vraisemblablement, doit troubler le comportement alimentaire.

*Conclusions*. — *a*. Lorsque le Moineau domestique, vers la fin de l'hiver, est privé totalement de lumière, il peut présenter cependant un développement testiculaire marqué;

*b*. Au cours du printemps, les mâles parvenus à la maturité sexuelle manifestent encore, après un séjour de deux mois dans l'obscurité complète, une spermatogénèse intense;

*c*. La lumière ne semble pas être une condition indispensable, ni au développement printanier, ni au maintien de l'activité génitale du Moineau si, toutefois, la forme des cages utilisées lui permet de manger à discrétion;

*d*. Le comportement sexuel du Moineau privé de lumière, analogue à celui de la Perruche ondulée, paraît résulter de l'étalement de sa période de veille et d'alimentation qui n'est plus réglée par la période diurne des jours.

(*) Séance du 23 novembre 1961.

(1) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1706; 234, 1952, p. 1489; *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 87, 1953, p. 274-286.

(2) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352; 249, 1959, p. 1056; 250, 1960, p. 3220.

(3) Nous avons signalé que diverses espèces : Serin, Moineau, Linotte, Chardonneret, etc. reviennent au repos sexuel si elles sont éclairées seulement 8 h chaque jour dans des cages ordinaires. Néanmoins, L. T. Threadgold (1960) rapporte que le Moineau, en compagnie de femelles, présente une réponse sexuelle pour des durées d'éclairement plus courtes.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Nantes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude, chez le Rat, des propriétés hémolytiques du lactose : apparition d'hémosidérine et accroissement de la sidérémie.* Note de MM. **Paul Louis Fournier** et **Maurice Piette** (1), transmise par M. René Fabre.

L'ingestion de lactose s'accompagne, chez le jeune Rat, de divers signes d'hémolyse : on note une élévation de la sidérémie ainsi qu'une apparition précoce d'hémosidérine dans la rate.

Récemment, nous avons observé que l'ingestion de lactose semble s'accompagner, chez le Rat, de phénomènes hémolytiques et de réactions compensatrices de la moelle osseuse (2), (3), (4). Des travaux antérieurs avaient montré l'influence éventuelle du lactose sur le comportement de la rate, parfois plus grosse et plus foncée (5). Depuis, la mise en évidence de l'augmentation du fer splénique paraît confirmer que la rate est bien impliquée dans un processus hémolytique (4).

Dans le présent travail, nous examinerons l'effet de l'administration du lactose sur le fer sérique et sur l'apparition de l'hémosidérine.

Première expérience. — *Conditions expérimentales.* — Soixante rats albinos de l'élevage du Laboratoire sont répartis, âgés de 1 mois, en deux lots semblables. Ceux d'un lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 72,5; caséine purifiée, 15; huile d'arachide, 8; mélange salin, 3; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; $TiO_2$, 0,5. Le régime des rats du deuxième lot ne diffère du précédent que par l'incorporation de 30 % de lactose à la place d'une proportion équivalente d'amidon.

Tableau I.

| Durée de l'expérience et nature des régimes. | Réticulocytes pour 100 hématies. | Fer splénique (en µg/g de tissu frais). | Hémosidérine splénique pour 10 animaux. abondante. | présente. | absente. | Fer sérique (µg/100 ml). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Une semaine :* | | | | | | |
| Témoin ..... | 12 ± 0,8 | 109 ± 10 | 0 | 0 | 10 | 300 |
| Lactose ..... | 13 ± 0,8 | 199 ± 14 | 1 | 2 | 7 | 413 |
| *Deux semaines :* | | | | | | |
| Témoin ..... | 5 ± 0,8 | 132 ± 10 | 0 | 0 | 10 | 348 |
| Lactose ..... | 17 ± 1,9 | 314 ± 55 | 6 | 2 | 2 | 414 |
| *Trois semaines :* | | | | | | |
| Témoin ..... | 8 ± 1,4 | 161 ± 21 | 0 | 1 | 9 | 360 |
| Lactose ..... | 19 ± 2,7 | 292 ± 29 | 6 | 1 | 3 | 433 |

Dix rats de chaque lot sont sacrifiés à la fin de chacune des trois semaines d'expérience. Sur chaque animal on détermine le taux de réticulocytes sanguins, le poids de la rate ainsi que sa teneur en fer; on recherche l'hémosidérine sur des frottis de rate, de foie et de moelle osseuse. Le fer

sérique est dosé sur le mélange des sérums des dix rats de chaque lot sacrifiés simultanément.

*Résultats.* — Les résultats indiquent, en accord avec des observations antérieures [1], que sous l'effet de l'ingestion de lactose le pourcentage des réticulocytes et la teneur en fer de la rate sont élevés (*voir* tableau I). En ce qui concerne le fer, on note d'autres modifications importantes : avec le lactose la sidérémie est, globalement, toujours augmentée et des dépôts d'hémosidérine, souvent abondants, se forment dans la rate après deux semaines d'expérience.

Deuxième expérience. — Entreprise sur 20 rats sacrifiés au bout de deux semaines, elle a pour objet de mieux préciser les relations possibles entre divers caractères de la rate et les sidérémies individuelles. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment.

Tableau II.

| Lot témoin. | | | | | | Lot lactose. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Caractères de la rate. | | | | | | Caractères de la rate. | | | | |
| Nos des Rats. | Couleur. | Poids (mg). | Teneur en fer (µg/g). | Hémosidérine. | Fer sérique (µg/100 cm³). | Nos des Rats. | Couleur. | Poids (mg). | Teneur en fer (µg/g). | Hémosidérine. | Fer sérique (µg/100 cm³). |
| 1... | Rouge | 232 | 84 | 0 | 228 | 11... | Rouge | 189 | 196 | 0 | 378 |
| 2... | » | 177 | 156 | 0 | 360 | 12... | Brune | 224 | 316 | + | 35[illegible] |
| 3... | » | 133 | 190 | 0 | 330 | 13... | Rose | 135 | 392 | ++ | 330 |
| 4... | » | 202 | 119 | 0 | 216 | 14... | Brune | 250 | 523 | +++ | 43[illegible] |
| 5... | Brune | 414 | 95 | 0 | 324 | 15... | Rouge | 196 | 153 | 0 | 31[illegible] |
| 6... | » | 342 | 104 | 0 | 385 | 16... | Brune | 720 | 359 | +++ | 610 |
| 7... | Rouge | 252 | 171 | 0 | 276 | 17... | Noire | 744 | 318 | +++ | 563 |
| 8... | Rose | 228 | 152 | 0 | 336 | 18... | Rose | 153 | 295 | + | 408 |
| 9... | Rouge | 329 | 108 | 0 | 371 | 19... | Noire | 264 | 160 | 0 | 300 |
| 10... | » | 187 | 133 | 0 | 275 | 20... | Brune | 204 | 249 | + | 328 |
| Moyennes..... | | 250 | 131 | | 310 | Moyennes..... | | 308 | 296 | | 40[illegible] |

*Résultats.* — La taille et la pigmentation de la rate ne traduisent que d'une façon très occasionnelle l'action du lactose. Par contre, l'influence du lactose sur l'enrichissement en fer de la rate et sur l'apparition d'hémosidérine apparaît beaucoup plus régulière. La relation entre ces deux derniers faits semble étroite. D'après les résultats obtenus au cours d'un ensemble d'expériences portant sur plus de 200 animaux, il ressort que, pratiquement, l'hémosidérine n'est jamais décelée dans les rates dont la teneur en fer est inférieure à 200 µg par gramme de tissu frais; pour une teneur égale ou supérieure à 250 µg, l'hémosidérine est toujours présente. En relation avec l'ingestion de lactose, le foie et la moelle osseuse présentent de l'hémosidérine en quantité notable chez quelques animaux dont la rate est fortement chargée en hémosidérine.

En ce qui concerne la sidérémie elle est toujours, en moyenne, élevée lorsque les rats ont reçu du lactose. Néanmoins, le taux du fer sérique est très variable d'un animal à un autre du lot lactose.

Discussion. — Les résultats d'expériences antérieures [2], [3], [4], l'accroissement de la sidérémie, l'apparition de l'hémosidérine dans la rate s'accordent avec l'existence de phénomènes hémolytiques en relation avec l'introduction du lactose dans le régime des animaux.

A quel type de phénomène répond cette action du lactose? L'hémolyse, assez légère, semble avoir tous les caractères d'un phénomène physiologique. Elle ne présente pas de caractère brutal car on ne note pas d'hémoglobinurie. Il n'existe pas non plus d'hémosidérinurie. Chez le jeune Rat, la réticulocytose, réaction compensatrice des organes hématopoïétiques, se maintient généralement sous l'effet du lactose à un niveau voisin de celui qui existe normalement au sevrage. L'accroissement du taux de la bilirubinémie est assez régulier mais peu important; celui de la sidérémie peut être très marqué, mais de façon inconstante ou transitoire. L'élévation de la teneur en fer de la rate, les dépôts d'hémosidérine qui l'accompagnent, semblent les signes les plus caractéristiques des effets hémolytiques consécutifs à l'ingestion de lactose. Mais de tels signes sortent-ils du cadre d'une activité physiologique? Nullement, puisque, indépendamment de l'administration de lactose, on assiste à un enrichissement progressif de la rate en fer (*voir* tableau I, lot témoin) : de 80 μg par gramme au sevrage, la teneur s'élève pour atteindre 250 μg à la puberté. Dès ce moment-là s'observent des dépôts d'hémosidérine, tandis qu'on note une forte élévation de la sidérémie.

Ainsi, l'action hémolytique en relation avec l'ingestion de lactose apparaît essentiellement comme une série de modifications dans l'intensité et la chronologie des processus physiologiques normaux.

(1) Avec la collaboration technique de M^me Monique Allez.

(2) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1565.
(3) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 942.
(4) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2762.
(5) P. Fournier, H. Susbielle et J. Bescol, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3621.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris* et *Laboratoire d'Hématologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

NUTRITION. — *Solidarité des besoins énergétique et protéique de croissance : l'ajustement spontané des calories et des protides.* Note (*) de MM. **Jean Abraham, Claude Calet, Alain Rerat** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Poulet et le Rat en croissance, ingérant séparément un repas protéique contrôlé et un repas calorique offert *ad libitum*, la consommation spontanée d'énergie dépend de la valeur biologique des protides.

L'un de nous a montré que l'efficacité des protides alimentaires pouvait varier selon leur modalité d'ingestion. Pour une même quantité de farine de poisson ingérée, la croissance du Poulet est plus faible lorsque cette farine est incluse dans un régime mixte que lorsqu'elle est allouée séparément et que l'animal dispose *ad libitum* d'un régime protéiprive. Cette différence d'efficacité ne s'observe plus avec le tourteau d'arachide ([1]). La libre consommation du repas énergétique indiquait une relation entre la valeur biologique des substances azotées et les calories spontanément ingérées. C'est ce point que nous avons voulu préciser. Dans nos modalités expérimentales, chaque animal dispose simultanément de deux rations : une ration apportant la même quantité limitée d'azote sous forme de différents protides et une ration protéiprive fournissant les calories et les sels, offerte à volonté. Les vitamines sont incluses tantôt au repas protéique, tantôt au repas protéiprive. L'ingestion d'azote est donc toujours identique sur le plan quantitatif alors que l'ingestion d'énergie est laissée au choix de l'animal. Les calories consommées sont calculées à partir de la somme de l'ingéré sec des deux rations à l'aide des coefficients arrondis d'Atwater.

*Expérience sur Poulet.* — Les matières azotées suivantes : farine de poisson, tourteau de soja cuit, tourteau d'arachide, ont été étudiées sur le poussin mâle âgé de trois semaines et élevé en cage individuelle. Les résultats portent sur le gain de poids et les consommations d'azote et de calories métabolisables.

| | Arachide. | Soja. | Poisson. |
|---|---|---|---|
| Gain de poids (g/j) | 6,18 | 8,00 | 12,15 |
| Azote ingéré (mg/j) | 646 | 644 | 650 |
| Calories ingérées par jour | 109 | 116 | 136 |
| Calories par gramme d'azote ingéré | 168 | 180 | 209 |

On observe une évolution parallèle entre la croissance des poussins, l'efficacité des matières azotées, la consommation de calories. Le rapport « calories/azote », déterminé par le poussin lui-même, est d'autant plus élevé que les protides sont de plus haute valeur.

*Expériences sur le Rat.* — Elles ont donné lieu à plusieurs essais poursuivis dans des stations différentes. L'un de ceux-ci (poids moyen au départ :

95 g; durée : 56 jours) a porté sur la farine de poisson et le tourteau d'arachide utilisés en quantités variables. En voici les résultats moyens :

| Protides. | Azote ingéré (mg/j). | Gain de poids (g/j). | Calories ingérées (cal/j). | Calories par gramme d'azote ingéré. |
|---|---|---|---|---|
| Poisson | 288 | 3,31 | 59,9 | 208 |
| Arachide | 288 | 2,19 | 51,7 | 179 |
| Poisson | 192 | 2,28 | 57,1 | 297 |
| Arachide | 192 | 1,46 | 47,0 | 245 |
| Poisson | 96 | 1,22 | 47,9 | 499 |
| Arachide | 96 | 0,53 | 39,2 | 408 |

La consommation spontanée d'énergie augmente avec la quantité et la qualité des protides ingérés. Le rapport « calories/azote » est toujours plus élevé avec le poisson qu'avec l'arachide et l'écart est d'autant plus marqué que la quantité d'azote ingéré est plus faible. L'autre essai (poids moyen au départ : 50 g; durée : 30 jours) a fait appel à un plus grand nombre de protides apportant toujours 200 mg d'azote par jour. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs du rapport « calories/azote » (calories consommées par gramme d'azote) et les valeurs du Coefficient d'Efficacité Protéique mesuré directement par la méthode classique (C.E.P. : gain de poids en grammes par gramme de protides ingérés).

| Protides. | Rapport $\frac{\text{calories}}{\text{azote}}$. | C. E. P. |
|---|---|---|
| Farine de poisson | 150 | 2,3 |
| Caséine + cystine | 132 | 2,1 |
| Farine de soja cuit | 122 | 2,0 |
| Farine d'arachide | 109 | 1,8 |
| Gluten de blé | 98 | 0,8 |

Les écarts entre les résultats des deux essais peuvent être expliqués par les différences de durée et de poids de départ.

On peut réunir nos différents résultats et les exprimer en valeur relative en prenant le poisson comme protide de référence :

| | Rat. | | Poulet. | |
|---|---|---|---|---|
| | Coefficient de rétention azotée. | $\frac{\text{Calories}}{\text{Azote}}$. | Coefficient de rétention azotée. | $\frac{\text{Calories}}{\text{Azote}}$. |
| Farine de poisson | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Caséine + cystine | 96 | 88 | – | – |
| T. soja cuit | 90 | 81 | 79 | 86 |
| T. d'arachide | 70 | 73 | 66 | 80 |
| Gluten de blé | 35 | 65 | – | – |

Dans l'ensemble, la hiérarchie des différents protides établie à partir de la valeur du rapport « calories/azote » concorde bien avec celle qu'indique

le coefficient de rétention azoté, moyen classique de mesurer l'efficacité protéique. On obtient le même classement relatif qu'il s'agisse du Rat ou du Poussin.

Le phénomène d'ajustement calorico-azoté montre que le besoin énergétique est contingent des modalités de couverture du besoin protéique. Spontanément l'animal consomme d'autant plus d'énergie qu'il reçoit des protides de plus haute valeur. La croissance détermine un besoin spécifique d'énergie, tant pour les matériaux stockés que pour l'excretum calorique de toute synthèse. Comme la croissance dépend pour une bonne part de la valeur biologique des protides de la ration, on comprend que l'ingestion de protides de haute efficacité nécessite plus d'énergie que celle de protides médiocres.

Sur le plan pratique, on est conduit à penser que les régimes mixtes habituels sont incompatibles avec la complète efficacité des protides : défaut de calories avec les protides de haute valeur biologique, excès de calories avec les protides de médiocre valeur.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

([1]) Cl. Calet, C. Jouandet et J. Baratou, *Ann. Biol. Anim., Biochim. Biophys.*, **1**, 1961, p. 5.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition, C.N.R.S., Bellevue; Station de Recherches avicoles, C.N.R.Z., Jouy-en-Josas; Station de Recherches sur l'Élevage, C.N.R.Z., Jouy-en-Josas.*)

BIOLOGIE MARINE. — *L'hermaphrodisme chez* Marthasterias glacialis *L.* Note (*) de MM. **Robert Delavault** et **Giuseppe Cognetti**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Marthasterias glacialis* est susceptible de présenter des cas d'hermaphrodisme. L'examen d'individus provenant de diverses localités italiennes permet de chiffrer à 1 dixième environ la proportion des hermaphrodites observés. Ce résultat permet d'intégrer *Marthasterias glacialis* parmi les Astérides à gonochorisme labile.

Des cas d'hermaphrodisme ont été signalés parmi les Astérides. On en connaît au moins un chez *Asterias rubens* : Retzius [1], et un autre chez *Asterias gronlandica* : Lieberkind [2]. Il y aurait même, chez *Asterias forbesi*, une véritable inversion du sexe : Aldrich et Aldrich [3].

De notre côté nous avons montré que les hermaphrodites peuvent être assez nombreux chez *Echinaster sepositus* : Delavault [4], Cognetti et Delavault [5].

Par ailleurs nous avions déjà, à propos de *Marthasterias glacialis*, relevé des cas d'hermaphrodisme, sans cependant publier ces observations venant compléter celles de Cuénot [6] et de Buchner [7].

De cet ensemble de données, nous avons déduit qu'il existe, parmi les Astérides, une sorte de « gradient » des types sexuels, allant de ceux où le gonochorisme est extrêmement rigide, à ceux où l'hermaphrodisme représente la règle la plus générale. Entre ces deux extrêmes se situent ceux où le gonochorisme est labile : Cognetti et Delavault [5].

Il nous manquait donc d'avoir fourni, à propos de *Marthasterias glacialis* des précisions sur l'histologie des gonades hermaphrodites et sur l'estimation de la proportion possible des hermaphrodites. C'est cette mise au point qui fait l'objet de notre Note.

Les *Marthasterias* ont été récoltées, à différentes saisons, à Naples, à Livourne et à Porto-Torres (petite localité de la côte nord-occidentale de la Sardaigne). Les gonades ont été prélevées, fixées, débitées en coupes sériées et examinées après coloration à l'hématoxyline ferrique.

Au total nous avons utilisé 44 individus.

*Résultats.* — L'hermaphrodisme se manifeste, soit par l'apparition de cellules aberrantes plus ou moins nombreuses, soit par une répartition plus ou moins désordonnée de territoires spermato- ou ovogénétiques dans les gonades.

Ainsi de rares ovocytes peuvent naître dans un testicule. C'est ce que nous avons observé chez deux animaux pêchés à Livourne au mois d'avril. L'anomalie n'affecte que les gonades d'un seul bras; les autres glandes sont des testicules normaux.

Les ovocytes contenus dans un testicule sont, par contre, beaucoup plus nombreux chez un animal récolté à Naples, en septembre. Dans cette gonade, c'est une véritable poussée ovogénétique qui se manifeste.

La structure des gonades hermaphrodites se complique encore chez un animal pêché à Porto-Torres, en novembre. Ici c'est un véritable hermaphrodisme « en mosaïque » qu'on observe. Les gonades montrent d'ailleurs des aspects différents d'un bras à l'autre. Elles sont du type mosaïque dans deux d'entre eux; dans un autre, elles ne contiennent que du tissu « vésiculeux » dont la structure se rapproche de celle déjà décrite chez d'autres Astérides : Bacci ([8]), Delavault et Cognetti ([9]). Dans les deux autres bras, enfin, on trouve des ovaires normaux.

La répartition de ces hermaphrodites se présente comme suit, parmi les individus unisexués :

| | Naples. | Livourne. | Porto-Torres. |
|---|---|---|---|
| Femelles | 22 | 6 | 0 |
| Mâles | 5 | 7 | 0 |
| Hermaphrodites | 1 | 2 | 1 |
| TOTAL | 28 | 15 | 1 |

Les hermaphrodites sont donc représentés dans une proportion de 0,99 pour 100.

*Conclusion.* — *Marthasterias glacialis* est une espèce gonochorique susceptible de présenter des hermaphrodites tels que l'orientation anormale des gonocytes se manifeste aussi bien dans les testicules que dans les ovaires.

Comme chez *Echinaster sepositus*, la labilité sexuelle n'est donc pas une propriété exclusive d'un sexe (Delavault) ([4]).

Par ailleurs, nous vérifions bien que *Marthasterias glacialis* peut être placée dans le « gradient » dont nous avons parlé précédemment. Elle s'y situe au voisinage d'*Echinaster sepositus* dont la proportion des hermaphrodites atteint 4 % à Naples : Delavault ([4]), et 5 % à Livourne : Cognetti et Delavault ([5]).

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) *Biol. Untersuch.*, 16, 1911, p. 69-72.

(2) *Vid. Medd. Dansk. nat. Foren.*, 72, 1921, p. 121-126.

(3) *Notulæ Nat. Ac. Nat. Sc. Philad.*, n° 276, 1955, p. 1-2.

(4) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 32, 1960, p. 41-55.

(5) *Cah. Biol. mar.*, 1, 1960, p. 421-432.

(6) *Arch. Zool. exp. gén.*, 5 *bis* suppl., 1887, p. 1-144 (*cf.* p. 127).

(7) *Zool. Anz.*, 38, 1911, p. 315-319.

(8) *Arch. Zool. Ital.*, 34, 1949, p. 49-73 (*cf.* p. 55).

(9) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 984.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, et Institut de Zoologie de l'Université de Modène.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure chimique du lysozyme de blanc d'œuf de poule : la formule développée.* Note (*) de Mme **Jacqueline Jollès** et M. **Pierre Jollès**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La formule développée complète du lysozyme de blanc d'œuf de poule est indiquée dans la présente Note.

Des recherches récentes [1], [2] avaient permis d'attribuer au lysozyme de blanc d'œuf de poule une formule provisoire comprenant : *a.* l'enchaînement N-terminal qui a pu être intégré dans une séquence de 61 acides aminés, ce qui correspond à la moitié de la molécule; *b.* une séquence de 51 acides aminés; *c.* l'enchaînement C-terminal Gly.Cys-.Arg.Leu.OH; *d.* deux groupes de peptides obtenus par hydrolyse trypsique (« unités trypsiques ») Asp $(NH_2)$.Arg et Cys-.Lys.Gly.(Thr, Asp).Val.Glu $(NH_2)$.Ala.Try.Ileu.Arg.

Grâce à l'étude de quatre peptides (« unités chymotrypsiques ») contenus dans un hydrolysat chymotrypsique de la protéine réduite par l'acide thioglycolique, puis traitée par l'acide iodacétique, la formule de la structure chimique du lysozyme a pu être complétée.

Les peptides ont été isolés non plus sur Dowex 50 X 2, mais sur Dowex 1 X 2. Une colonne de 125 × 4 cm a permis la séparation des peptides provenant de 400 mg de lysozyme réduit (solutions tampons à base de collidine et d'acide acétique). 26 pics ont été caractérisés (CrC 1 à CrC 26). Un grand nombre de peptides contenus dans ces pics avaient déjà été étudiés [unités chymotrypsiques provenant du lysozyme dénaturé par la chaleur ou réduit et séparés sur Dowex 50 X 2 [2], [3]]. Mais les quatre peptides qui ont permis d'établir la formule développée de la protéine (tableau I) n'avaient pas encore été isolés : ou bien ils avaient un

Tableau I.

*Étude de quelques unités chymotrypsiques du lysozyme réduit.*

| Peptide. | $R_f$(*). | *m*(**). | Structure. |
|---|---|---|---|
| CrC 4 ........... | 0,03 | +0,65 | Arg.Asp$(NH_2)$ |
| CrC 6 ........... | 0,18 | +0,30 | Ileu.Arg.Gly.SCMCys.Arg.Leu (***) |
| CrC 14 ........... | 0,16 | +0,50 | Ser.Arg.Try |
| CrC 20 ........... | 0 | 0 | Arg.SCMCys.Lys.Gly.(Ser, Thr, Asp).Val.Glu$(NH_2)$.Ala.Try (***) |

(*) $R_f$ solvant : butanol-acide formique-eau (75 : 15 : 10, v/v); papier Whatman n° 1; 18 h; 20°.
(**) Mobilité *m* à pH 6,5; 2 h; 750 V (*m* du glucose = 0; *m* de Arg = +1).
(***) Structures chimiques déterminées après analyse (autoanalyseur Technicon) par des méthodes classiques (hydrolyses trypsique et pepsique, action de la carboxypeptidase, méthode d'Edman).

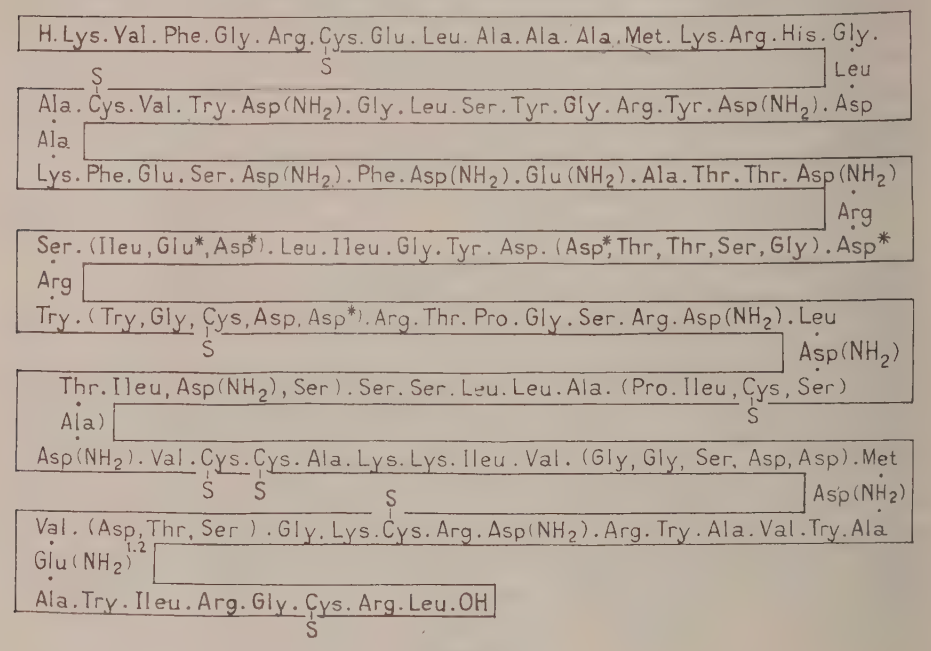
caractère fortement basique ou aromatique et, grâce à la purification sur Dowex 1 X 2, il était possible d'éviter les pertes importantes dues à une adsorption sur Dowex 50 X 2; ou bien ils contenaient des demi-résidus

de cystine, ce qui rendait nécessaire la réduction du lysozyme dans des conditions conservant le tryptophane intact.

Le peptide CrC 6 contient la séquence C-terminale du lysozyme : Gly.Cys-.Arg.Leu.OH. CrC 6 permet donc de placer du côté N-terminal de cette séquence les deux unités trypsiques : Cys-.Lys.Gly.(Thr, Asp). Val.Glu ($NH_2$).Ala.Try.*Ileu.Arg*, car Ileu.Arg est la séquence N-terminale de CrC 6.

Tableau II.

*Structure chimique primaire du lysozyme de blanc d'œuf de poule : la formule développée.*




(*) Il n'a pas été déterminé si ces résidus sont amidés ou non.

Le peptide CrC 20 permet de prolonger la nouvelle séquence C-terminale du lysozyme établie ci-dessus d'un résidu d'arginine : Arg.Cys-.Lys.Gly. (Ser, Thr, Asp).Val.Glu ($NH_2$).Ala.Try.Ileu.Arg.Gly.Cys-.Arg.Leu.OH.

Le peptide CrC 4 réunit la séquence N-terminale de 61 acides aminés du lysozyme ([1]) (H. Lys.Val.Phe...*Ser.Arg*) à la séquence de 51 acides aminés dont l'acide N-terminal est Try (obtention d'une séquence de 112 acides aminés).

L'unité trypsique Asp ($NH_2$).Arg se trouvait donc placée entre la longue séquence N-terminale de 112 acides aminés et la nouvelle séquence C-terminale. L'isolement de l'unité chymotrypsique CrC 4 a permis de vérifier ce fait : dans le lysozyme, la chymotrypsine a donc rompu deux fois la chaîne peptidique au niveau du groupement carboxylique d'un résidu d'asparagine précédant un résidu d'arginine.

Ces recherches, dont le détail sera publié ultérieurement, ont permis d'attribuer au lysozyme de blanc d'œuf de poule la formule complète indiquée dans le tableau II : il s'agit d'une chaîne peptidique unique de 131 acides aminés. L'enchaînement des quelques acides aminés encore entre parenthèses restera à préciser. L'étude de la disposition des ponts ...S-S... des résidus de cystine est actuellement en cours (structure tertiaire).

Le lysozyme est la première protéine contenant à la fois tous les acides aminés habituels (notamment cystine, méthionine et tryptophane) dont la structure primaire a pu être établie.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) J. Jollès et P. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 407.
(2) J. Jollès, P. Jollès et J. Jauregui-Adell, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1319.
(3) P. Jollès, J. Jollès et J. Jauregui-Adell, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 96.

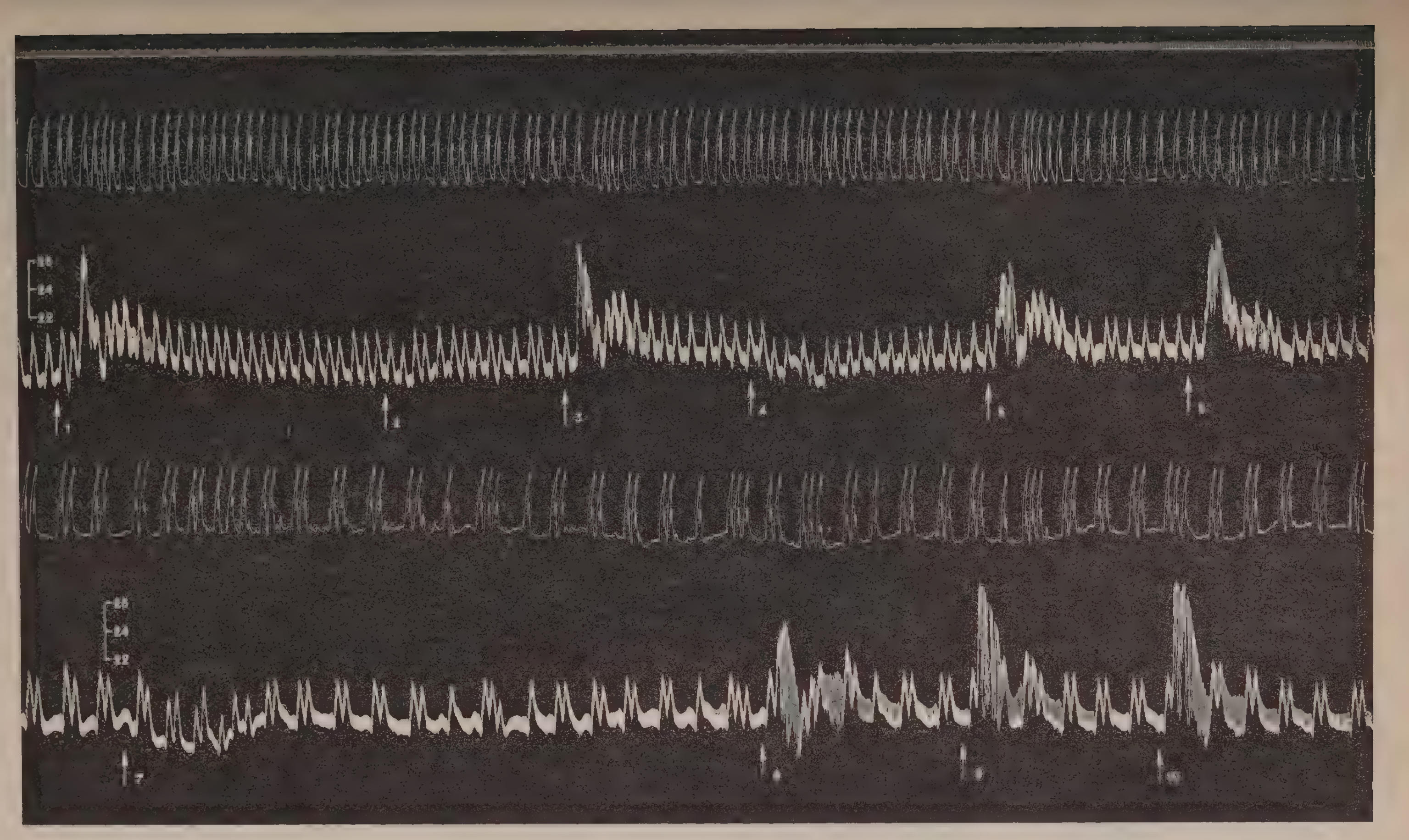
(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

PHARMACODYNAMIE. — *Influence sur l'activité sympathicolytique de la position en α ou en β de l'hydrogène fixé sur le carbone 3 de la molécule de certains alcaloïdes indoliques.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré précédemment que deux stéréoisomères de la québrachine, la pseudoyohimbine [1] et l'épiisoyohimbine [2] — dont l'hydrogène fixé sur le carbone 3 se trouve en position β — sont presque totalement dépourvus de l'activité sympathicolytique des stéréoisomères correspondants chez lesquels ce même hydrogène est en position α.

Nos recherches sur les spectres ultraviolets des alcaloïdes du *Picralima nitida* (Stapf) T. et H. Durand nous ayant permis de classer chimiquement ces substances dont la constitution était restée jusqu'alors tout à fait inconnue, nous avons été amené à rapprocher un de ces alcaloïdes, l'akuammigine [3], d'une base découverte par nous [4] dans les écorces de *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet, la mayumbine. Sir Robert Robinson et A. F. Thomas [5] ont confirmé ce rapprochement et démontré que l'akuammigine est un stéréoisomère de la Δ-yohimbine qui n'est elle-même qu'un stéréoisomère de la mayumbine et de la tétrahydroalstonine [6]. La formule de constitution de cette dernière (et par conséquent celle de la Δ-yohimbine, de la mayumbine et de la tétrahydroalstonine) a été complètement élucidée par Elderfield et Gray [7], à l'exception toutefois de la position de la double liaison du noyau E que ces chimistes avaient placée entre les $C_{15}$ et $C_{16}$ alors qu'elle se trouve entre les $C_{16}$ et $C_{17}$ [8]. Plus récemment E. Wenkert [9] s'est basé sur la position de l'hydrogène fixé sur le $C_3$ de plusieurs alcaloïdes indoliques pour répartir ces bases en deux grands groupes suivant que cet hydrogène se trouve en position α ou en position β, et il a rangé dans le premier de ces groupes l'épiisoyohimbine, la ψ-yohimbine et l'akuammigine, dans le second la Δ-yohimbine et la tétrahydroalstonine.

On s'explique ainsi que, comme la pseudoyohimbine et l'épiisoyohimbine, l'akuammigine soit presque totalement dépourvue de l'activité sympathicolytique que possèdent au contraire la mayumbine, la Δ-yohimbine et la tétrahydroalstonine [10]. Le tracé qui est joint à cette Note apporte un nouveau témoignage de la presque totale inactivité pharmacologique de l'akuammigine. Il montre, en effet, qu'après injection de 1 mg/kg d'akuammigine, l'hypertension adrénalinique n'est aucunement modifiée cependant qu'après celle de 2, et même de 5 mg de cette base par kilogramme, elle n'est que très faiblement réduite (40 au lieu de 60 mm Hg dans le premier cas, 42 au lieu de 60 dans le second) et encore redevient-elle telle qu'elle était initialement si l'on renouvelle l'injection d'adrénaline. Sur la pression artérielle, l'akuammigine est également presque entièrement inactive.



Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : contractions respiratoires enregistrées au moyen de l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 6, 8, 9 et 10, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 10 mg; en 4, 20 mg; en 7, 50 mg de chlorhydrate d'akuammigine pure de T. A. Henry. Tracés réduits de 55 %.

Après injection de 1 mg/kg la pression est passée de 209 à 202, 210, 207, 214, 210, 212, 206 et 214, c'est-à-dire s'est très faiblement haussée. Après celle de 2 mg/kg, elle a varié de 216 à 204, 192, 214 et 208, donc a manifesté une baisse légère. Après celle de 5 mg/kg, elle ne s'est abaissée que de 214 à 182 puis est remontée rapidement à 202. La seule activité pharmacologique marquée que nous ayons constatée après injection de cette dose totale de 8 mg/kg, a été une légère bradypnée, les contractions respiratoires passant finalement de 8 à 6 par minute et montrant une nette irrégularité de leur rythme.

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 234, 1912, p. 896.

(2) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2009.

(3) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 560.

(4) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2354.

(5) Sir Robert Robinson et A. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3479.

(6) Raymond-Hamet et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 431.

(7) R. C. Elderfield et A. P. Gray, *J. org. Chem.*, 16, 1951, p. 215.

(8) M.-M. Janot, R. Goutarel et J. Massonneau, 234, 1952, p. 850; F. E. Bader, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1952, p. 215.

(9) E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6417.

(10) La dose sympathicolytique moyenne, telle que nous l'avons définie précédemment est, pour la tétrahydroalstonine, de 4 mg/kg.

VIROLOGIE. — *Modification du virus aphteux par culture sur œuf embryonné.* Note (*) de MM. **Jean Fontaine, Horst Georg Petermann, Robert Lang, Raoul Camand** et **Éleuthère Leftheriotis**, transmise par M. Gaston Ramon.

La multiplication du virus aphteux par culture sur œuf embryonné, lapin, souriceau nouveau-né, etc. a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux ([1]) à ([16]). Bien que nos recherches en ce sens aient débuté en 1954, nous avons attendu d'avoir un ensemble de résultats précis pour les exposer.

Les trois types de virus O, A et C ont été ainsi cultivés sur œuf, mais nous bornerons notre exposé au virus C seulement dont la souche de départ fut un virus adapté à la culture Frenkel.

Les œufs étaient incubés 12 jours puis inoculés par voie intraembryonnaire et chorioallantoïdienne. La présence du virus dans les membranes et les embryons récoltés 2 à 4 jours après l'inoculation a été systématiquement vérifiée sur culture de cellules de reins de porc. Le plus souvent possible, les titrages étaient faits sur souriceaux et sur bovins, quelquefois sur œufs. Deux lignées sur œufs ont été ainsi obtenues et, si nous appelons P les passages sur reins de porc et E les passages sur œufs, et plaçons en indice le nombre de passages directs, nous en sommes actuellement à :

1re lignée : E 3, P 1, E 4, P 1, E 80;

2e lignée : E 1, P 1, E 4, P 1, E 77.

Les caractéristiques principales de ces deux souches sont les suivantes :

1re lignée : conservation de la virulence pour le bovin après 80 passages directs sur œuf (tableau I), conservation du type sérologique;

Tableau I.

| Nombre de passages directs sur œufs après E 3, P 1, E 4, P 1. | Titres infectieux 50 %. Souriceaux. | Cellules de reins de porc. | Bovins. | Œufs |
|---|---|---|---|---|
| E 6, P 2 | $10^{-5,6}$ | $10^{-7,2}$ | $10^{-4,2}$ | $\geqq 10^{-3}$ |
| E 13 | – | $10^{-3,5}$ | – | – |
| E 20 | – | $10^{-5,25}$ | – | – |
| E 22 | $10^{-3}$ | $10^{-5,8}$ | $10^{-2,67}$ | – |
| E 33 | $10^{-4}$ | $10^{-3,5}$ | $10^{-1,37}$ | – |
| E 42 | $10^{-4}$ | $10^{-5,5}$ | $10^{-1}$ | $10^{3,2}$ |
| E 52 | $10^{-4,6}$ | $\geqq 10^{-6}$ | $10^{-2,2}$ | – |
| E 62 | $\geqq 10^{-5,6}$ | $10^{-5,4}$ | $10^{-2,12}$ | – |
| E 66 | – | $10^{-7,16}$ | – | – |
| E 76 | $\leqq 10^{-2,3}$ | $10^{-5,5}$ | – | – |
| E 77 | – | $10^{-4,75}$ | – | – |
| E 80 | #$10^{-1}$ | $10^{-4,75}$ | 0 | – |

2^e^ lignée : perte progressive du pouvoir pathogène pour le bœuf et conservation du pouvoir immunigène (tableau II).

TABLEAU II.

| Nombre de passages directs sur œufs après E 1, P 1, E 4, P 1. | Titres infectieux 50 %. Cellules de reins de porc. | Souriceaux. |
|---|---|---|
| E 15 | $10^{-5,4}$ | – |
| E 18 | $10^{-4,5}$ | – |
| E 28 | $10^{-3.3}$ | – |
| E 28, P 1, E 6 | $10^{-4,2}$ | – |
| E 34 | $10^{-4,4}$ | $10^{-2,3}$ |
| E 40 | $10^{-4}$ | $10^{-1}$ |
| E 41 | $10^{-4,0}$ | |
| E 50 | $10^{-4,25}$ | – |
| E 66 | $10^{-4,5}$ | – |
| E 74 | $10^{-4,5}$ | $< 10^{-1}$ |
| E 75 | $> 10^{-5,0}$ | |
| E 77 | $10^{-5}$ | $< 10^{-1}$ |

L'innocuité et les propriétés immunigènes de cette 2^e^ lignée ont été vérifiées sur bœufs pour plusieurs passages :

34^e^ *passage*. — Le titrage sur trois bovins a fait apparaître, 48 h après l'inoculation, un très petit aphte de type C sur la langue de l'un d'eux, à un point d'inoculation de la dilution $10^{-1}$. Ces trois bœufs, conservés 14 jours sans signe de fièvre aphteuse, ont été inoculés ainsi que deux témoins avec 10 000 U. I. 50 % de virus C bovin. Les témoins ont fait une maladie généralisée et les autres animaux ont seulement présenté une lésion locale d'inoculation.

40^e^ *passage*. — Six bovins ont été inoculés dans la langue et en intramusculaire. Après 18 jours sans signe de fièvre aphteuse, leur sérum est récolté et titré par séroneutralisation sur culture de cellules rénales ([16]). Avant inoculation, trois de ces animaux n'avaient pas d'anticorps et deux avaient un sérum de titre $10^{-0,15}$. Après 18 jours les titres ont été : $10^{-2,55}$, $10^{-1,95}$, $10^{-1,1}$, $10^{-2,55}$ et $10^{-2,45}$.

41^e^ *passage*. — Quinze animaux ont reçu chacun 3 ml, en intralinguale et en vingt points, d'une dilution à 1/10, et 10 ml en intramusculaire d'une dilution à 1/2. Après 3 jours, quatre animaux seulement ont eu un aphte sur la langue. Aucun n'a eu de lésions de généralisation.

65^e^ *passage*. — Quinze animaux ont été inoculés dans les mêmes conditions que précédemment. Après 2 jours, deux animaux seulement ont présenté des aphtes limités de type C sur la langue. Après 3 jours, cinq ont eu des lésions nécrotiques de l'épithélium lingual. Aucun n'a eu de lésions de généralisation après une semaine.

Nos recherches se poursuivent encore et les résultats obtenus avec les virus O et A seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 20 novembre 1961.

(1) J. B. Brooksby, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 51, 1958, p. 1-8.
(2) G. Ciaccio et P. Giroud, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 496.
(3) R. G. Cunha et M. G. Guerreiro, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 596.
(4) J. H. Gillespie, *Corn. Vet.*, 45, 1955, p. 170.
(5) A. Komarov, *Refuah vet.*, 14, 1957, p. 56.
(6) C. Palacios et R. A. Fuentes, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 611.
(7) A. Paraf, J. Asso, J. Verge et L. Dhennin L. *Bull. Off. Int. Epiz.*, 51, 1959, p. 61,
(8) U. Schmidt, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 599.
(9) B. Schneider, *Mh. Tierheilk*, 8, 1956, p. 176.
(10) H. H. Skinner, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 634.
(11) Testi, *Zooprofilassi*, 13, 1958, p. 47.
(12) J. Verge, A. Paraf, L. Dhennin et J. Asso, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 53, 1960, p. 619.
(13) H. G. Petermann, J. Fontaine, R. Lang, R. Camand et E. Leftheriotis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1845.
(14) H. G. Petermann, J. Fontaine, R. Lang, R. Camand et E. Leftheriotis, *Symposium*, 8-9 octobre 1960, Friedrich Loëffler Institut, Insel Riems.
(15) A. Paraf, J. Asso, M. Fougereau, J. Verge et L. Dhennin L. *Symposium*, 8-9 octobre 1960, Friedrich Loëffler Institut, Insel Riems.
(16) C. Mackowiak, R. Lang, J. Fontaine et H. G. Petermann, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 571-582.

(*Institut Français de la Fièvre aphteuse, Lyon.*)

VIROLOGIE. — *Interférence isotypique* in vitro *par le virus de Rous inactivé par les rayons ultraviolets.* Note (*) de Mme **Alice Goldé**, MM. **Raymond Latarjet** et **Philippe Vigier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le virus des Rous est inactivé par la radiation 2 537 Å selon un processus à un coup. Le virus ayant reçu huit coups létaux inhibe jusqu'à 95 % la production de virus actifs par des cultures de cellules.

L'interférence isotypique par virus irradié a été étudiée dans les cas du bactériophage $T_2$ [1], [2], du virus grippal [3] à [6], du virus de Newcastle [7], et mentionnée dans le cas du virus cancérigène de Rous [8]. Nous avons entrepris l'étude de ce dernier.

Le virus de Rous (souche à haut titre de Bryan) a été irradié en couche mince (1 mm) avec une lampe germicide. La dose du rayonnement ultraviolet 2 537 Å était mesurée en unités absolues [9], compte tenu de l'absorption par le milieu de suspension constitué de 80 % de M.199 et 20 % de sérum. Le virus irradié et le virus non irradié étaient alors inoculés à des cultures de fibroblastes d'embryon de poule en couche unique, dans des boîtes de Pétri en atmosphère à 5 % de $CO_2$ [10]. La dose de virus actif était de 0,01 à 0,15 unité pock, soit environ 0,2 à 3 « particules infectieuses » par cellule; celle du virus irradié représentait quatre à vingt fois plus de particules (tableau I). L'infection était assurée, pour chaque virus, par contact de 1 h avec les cellules. Après lavage, la culture était maintenue en incubation; le virus produit était titré après un, deux, et trois jours, par numération des pocks formés sur la membrane chorioallantoïdienne de l'œuf embryonné. Dans quelques cas, on a titré les cellules productrices de virus (centres infectieux).

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° Le rayonnement ultraviolet inactive le virus selon un processus à un coup. La dose qui abaisse le titre infectieux au dixième de sa valeur est égale à 3 000 ergs-mm$^{-2}$.

2° Le virus irradié à la dose de 12 000 ergs-mm$^{-2}$ (survie $10^{-4}$), et inoculé aux cultures 1 h avant le virus actif, abaisse la production de virus. Les titres obtenus après un ou deux jours se situent entre 25 et 4 % de ceux des témoins (tableau I). Il abaisse en même temps le nombre des centres infectieux. Ainsi, dans l'expérience 2, celui-ci représentait 18 % de celui du témoin.

3° Au sein d'une même expérience, l'interférence augmente avec la multiplicité d'infection par le virus irradié (tableau I, expériences 6*a* et 6*b*).

4° Dans cette même expérience, l'interférence n'a pas augmenté lorsqu'on a élevé la dose de rayonnement de 12 000 à 24 000 ergs-mm$^{-2}$ (tableau I, expériences 6*b* et 6*c*).

5° L'interférence peut encore se produire lorsque le virus inactif est inoculé en même temps que le virus actif, ou même une heure après ce dernier (tableau II, expériences 1 et 2); ce fait n'est pourtant pas constant (expérience 6).

6. L'addition réitérée de virus irradié 1, 3, 5 et 7 h après l'infection par le virus actif n'accroît pas l'interférence consécutive à une seule inoculation par le virus irradié 1 h avant l'infection.

7. Le virus irradié interfère encore lorsqu'il est inoculé un jour avant le virus actif, mais non lorsqu'il l'est deux jours avant. La durée de l'état réfractaire des cellules induit par le virus irradié est donc compris entre un et deux jours. Ceci peut expliquer la diminution de l'interférence qu'on observe dès le second jour.

Ces premières expériences montrent que le virus de Rous inactivé par les rayons ultraviolets produit une interférence isotypique comparable, par son importance et par sa durée, à celles que produisent les virus non oncogènes étudiés à ce jour [11].

Tableau I.

*Interférence par le virus irradié Vi inoculé 1 h avant le virus actif Va.*

| Expérience n° | Dose ultraviolette (ergs. mm$^{-2}$). | Multiplicité d'infection (*). | | Titre du virus produit (**). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Vi. | Va. | 1 jour. | 2 jours. | 3 jours. |
| 1 | 12 000 | 10 | 1 | 4 | 4 | |
| 2 | » | 10 | 1 | – | 6 | – |
| 3 | » | 10 | 1 | 10 | 25 | |
| 4 | » | 12 | 3 | – | 15 | – |
| 5 | » | 4 | 0,2 | – | 25 | |
| 6*a* | » | 8 | 2 | 10 | – | 33 |
| 6*b* | » | 60 | 2 | 2,5 | – | 8 |
| 6*c* | 24 000 | 60 | 2 | 4 | – | 13 |

(*) En particules virales par cellule.

(**) En pour-cent du titre des cultures témoin infectées avec le virus actif seul.

Tableau II.

*Interférence en fonction du moment de l'addition du virus irradié (*) par rapport à celui du virus actif.*

| Expérience n° | Moment du titrage (jours). | Titre du virus produit [*voir* tableau I (**)]. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | — 1 h. | 0 h. | 1 h. | 4 h. (*) |
| 1 | 1 | 4 | | 28 | |
| | 2 | 4 | – | 20 | |
| 2 | 1 | | 20 | – | |
| | 2 | 6 | 12 | – | – |
| 6 | 1 | 10 | 68 | 105 | 71 |
| | 3 | 33 | 95 | 120 | 129 |

(*) Séance du 27 novembre 1961.

(1) S. E. Luria et M. Delbruck, *Arch. Biochem.*, 1, 1942, p. 207.

(2) R. Dulbecco, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 209.

(3) W. Henle et G. Henle, *Science*, 98, 1943, p. 87.

(4) W. Henle, *J. Exp. Medicine*, 90, 1949, p. 13.

(5) G. Henle et K. Paucker, *Virology*, 6, 1958, p. 181.

(6) A. Isaacs, *Viral Interference Virus Growth and Variation*, Cambridge Press, 1959, p. 102.

(7) M. Baluda, *Virology*, 4, 1957, p. 72.

(8) H. M. Temin et H. Rubin, *Virology*, 6, 1958, p. 669.

(9) R. Latarjet, P. Morenne et R. Berger, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 175.

(10) A. Golde et P. Vigier, *Virology*, 15, 1961, p. 36.

(11) Travail effectué avec la collaboration de Mlle Jeanine Crochet, et avec l'aide d'une subvention de l'U. S. Public Health Service.

VIROLOGIE. — *Premiers essais de prévention de la fièvre aphteuse chez le Bovin par injection de lactoglobulines-anticorps.* Note de MM. **J. André Thomas** et **Jean Leclerc**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Nous avons montré précédemment que l'hyperimmunisation de la mamelle de la Vache contre le virus de la fièvre aphteuse permet d'obtenir rapidement, dans le lactosérum, des anticorps spécifiques. Notre méthode consiste à injecter dans le canal du trayon, à une semaine d'intervalle, d'abord du virus inactivé par l'oxyde d'éthylène, ensuite du virus virulent. Dans ces recherches préliminaires, seul le lactosérum brut avait été utilisé contre l'infection à virus $O_2$ (1).

Nous avons poursuivi nos recherches en préparant des lactoglobulines anticorps des variantes $O_2$, $A_5$ et C du virus de la fièvre aphteuse. L'effet préventif de ces lactoglobulines a été recherché sur Bovin soumis à l'inoculation virulente ou à la contagion aphteuse.

*Préparation des lactoglobulines antiaphteuses.* — Le lactosérum, obtenu par caillage du lait à l'acide acétique (1), est fractionné au sulfate d'ammonium, selon Smith (2). Les propriétés anticorps des différentes fractions sont mises en évidence par le test de diffusion en gélose. Celui-ci montre (*fig.*) que les anticorps se concentrent dans la fraction précipitée à 0,5 saturation de sulfate d'ammonium, et qu'ils se retrouvent, après élimination d'un reste de caséine, dans la fraction obtenue à 0,3 saturation.

Dans l'expérience sur Bovins que nous rapportons dans la présente Note, nous nous sommes bornés à utiliser des lactoglobulines brutes précipitées à 0,5 saturation. Le lait était recueilli par traite biquotidienne de la 24e à la 120e heure après la cinquième recharge antigénique de la mamelle. Nous disposions de trois vaches laitières, chacune affectée à une variante du virus : $O_2$, $A_5$ ou C; à noter que la vache productrice d'anticorps C, mauvaise laitière, fournit un lait peu abondant mais particulièrement riche en anticorps.

*Schéma expérimental.* — L'expérience porte sur 18 bovins d'environ 200 kg, réceptifs à la fièvre aphteuse; ils sont répartis par lots de six, en trois loges isolées. Cinq bovins par lot reçoivent une injection d'un mélange de lactoglobulines anticorps des virus $O_2$, $A_5$ et C; dans chaque lot, le sixième bovin, non injecté, sert à la fois de témoin d'inoculation et d'agent de contagion.

Vingt-quatre heures après l'injection, on procède aux inoculations virulentes, à raison d'un lot par variante du virus, soit $O_2$, soit $A_5$, soit C. Dans chaque lot, deux animaux, placés immédiatement à droite et à gauche du témoin d'inoculation, ne sont pas inoculés : ils sont destinés à l'épreuve de la contagion. Ils encadrent pendant toute la durée de l'expé-

rience le témoin d'inoculation qui va faire une fièvre aphteuse grave et les contaminera directement en permanence. Ainsi, dans chacun des trois lots, les animaux se répartissent comme suit :

A. Injection d'un mélange de lactoglobulines anti-$O_2$, $A_5$ et C :

1 2 3 4 5 6

B. Inoculation de virus (une seule variante par lot) :

1, 2 et 3 : épreuve d'inoculation;

5 : témoin d'inoculation et agent de contagion;

4 et 6 : épreuve de contagion.

*Expérience.* — Le mélange de lactoglobulines anti $O_2$, $A_5$ et C est injecté sous la peau en arrière de l'épaule, chez tous les animaux des trois lots, excepté le témoin d'inoculation n° 5. En raison des quantités inégales de lait produites par les trois vaches en hyperimmunisation, les globulines injectées en mélange à chaque animal correspondent respectivement aux volumes suivants (en $cm^3$) de lactosérum : $A_5$, 1500; $O_2$, 1200 et C, 360. Au moment de l'expérience, la recherche de la $DI_{50}$ de nos souches de virus par titrage sur Bovin a donné les résultats suivants, à la 30$^e$ heure : virus $O_2\,10^{-7}$, virus $A_5$ et C $10^{-6}$. Les inoculations de virus d'aphtes sont faites dans la muqueuse linguale (1 $cm^3$ à $10^{-5}$, en deux points), chacun des trois lots d'animaux ne recevant qu'une variante du virus, soit $O_2$, soit $A_5$, soit C.

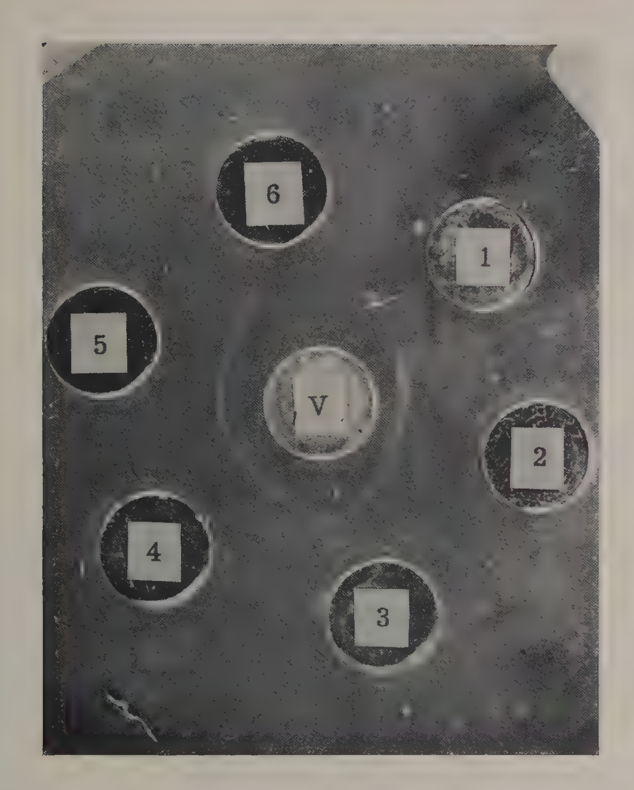
Les résultats sont résumés dans le tableau; il convient de signaler qu'ils ont été obtenus par temps très chaud.

*Commentaires.* – On voit que les témoins d'inoculation font une fièvre aphteuse généralisée aux quatre pieds, le 3$^e$ jour pour la variante $O_2$ et le 4$^e$ jour pour les variantes $A_5$ et C. De plus, leur état général est mauvais.

Les bovins soumis à l'épreuve d'inoculation sont mal protégés dans le cas des virus $O_2$ et $A_5$; par contre, dans celui du virus C, un seul animal présente un aphte podal le 10$^e$ jour, un autre un aphte secondaire buccal discret au 7$^e$ jour, enfin le troisième uniquement une lésion locale d'inoculation.

Les bovins réservés à l'épreuve de contagion permanente sont assez bien protégés. Dans le cas du virus $O_2$, ils montrent des aphtes secondaires buccaux, mais pas de généralisation podale. Dans le cas des virus $A_5$ et C, chez l'un des sujets de chaque lot, l'atteinte aphteuse est limitée soit à une petite érosion palatine le 8$^e$ jour ($A_5$), soit à un aphte labial le 7$^e$ jour (C), l'autre, dans chaque groupe, reste indemne.

Notons que l'état général des animaux $A_5$ et C, soit inoculés, soit soumis à la contagion reste bon. On remarque la protection obtenue contre le virus C en dépit de la faible quantité de globulines correspondantes. Des




Réaction de précipitation en gélose : virus-lactoanticorps (virus de la fièvre ahteuse $O_2$), après fractionnement du lactosérum par le sulfate d'ammonium.

A, virus $O_2$.
(1) lactosérum brut anti $O_2$ : *anticorps*;
(2) fraction précipitée de (1) à 0,5 saturation : *anticorps*;
(3) fraction précipitée de (2) à 0,25 saturation, contenant un reste de caséine : pas d'anticorps;
(4) fraction précipitée de surnageant de (3) à 0,4 saturation, pH 6 : *anticorps*;
(5) fraction précipitée de (4) à 0,3 saturation : *anticorps* (purifiés);
(6) fraction précipitée du surnageant de (5) à 0,4 saturation : pas d'anticorps.

| | | Inoculation | | | Contagion | Témoin d'inoculation | Contagion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Virus | Aphtes | n°1 | n°2 | n°3 | n°4 | n°5 | n°6 |
| $O_2$ | Primaires d'inoculation | + | + | + | | + | |
| | Buccaux | O | + (4e jour) | + (un petit, 7e jour) | + (5e jour) | + | + (3e jour) |
| | Podaux | + (2 pieds, 4e jour) | + (2 pieds, 5e jour) | O | O | + (4 pieds, 3e jour) | O |
| $A_5$ | Primaires d'inoculation | + | + | + | | + | |
| | Buccaux | + (un petit, 4e jour) | O | O | + (2 petits, 8e jour) | + | O |
| | Podaux | + (un pied, 4e jour) | + (2 pieds, 5e jour) | + (un pied, 4e jour) | O | + (4 pieds, 4e jour) | O |
| C | Primaires d'inoculation | + | + | + | | + | |
| | Buccaux | O | + (un, 7e jour) | + (un petit, 7ejour) | O | + | + (un petit, 7ejour) |
| | Podaux | O | + (un pied, 10ejour) | O | O | + (4 pieds, 4e jour) | O |

titrages en cours doivent préciser la correspondance entre les propriétés protectrices *in vivo* et neutralisantes *in vitro*. Il ne s'agit, ici, que de premiers essais : il est vraisemblablement possible d'améliorer les conditions de production des lactoglobulines. D'autre part, l'apparition vers le 7e jour de lésions discrètes chez quelques animaux jusque-là bien protégés conduit à penser qu'une recharge en anticorps serait indiquée après une semaine.

La facilité de préparation de ces latoglobulines anticorps et leur bas prix de revient, permettent d'espérer qu'elles seront peut-être de quelque secours dans la lutte contre la fièvre aphteuse.

(1) J.-André. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1690.
(2) E. L. Smith, *J. Dairy Sc.*, 31, 1948, p. 127, d'après T. L. Mc Meekin, p. 411, in *The Proteins*, 2 A, 1954, Acad. Press, 661 pages.

(*Laboratoire de Recherches sur les virus, île d'Aix, I. N. R. A.* et *Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.*)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions nucléaires décelées au microscope électronique dans des cellules de* Lymphomes malins *chez l'Homme.* Note de MM. **Robert Leplus**, **Jacques Debray**, Mlle **Janine Pinet** et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans des ganglions prélevés chez des malades atteints de maladie de Hodgkin et de lymphosarcomes, on trouve des cellules présentant des lésions nucléaires diverses dont la signification est discutée.

Une étude au microscope électronique de biopsies de ganglions humains a été entreprise dans le but de déceler, à l'échelle ultrastructurale, des lésions éventuellement spécifiques de divers *Lymphomes malins* histologiquement vérifiés.

1. *Matériel et méthode.* — 69 prélèvements de ganglions ont été effectués. L'examen histologique a révélé 26 cas de maladie de Hodgkin, 10 cas de lymphosarcomes et réticulosarcomes et 20 cas de diverses métastases, le reste provenant de malades atteints d'affections non malignes.

Les prélèvements ont été fixés, suivant la méthode habituelle, dans l'acide osmique à 2 % et inclus dans le méthacrylate. Les coupes ultrafines ont été examinées au microscope Siemens Elmiskop I.

2. *Résultats.* — Dans neuf cas de maladie de Hodgkin et un cas de lymphosarcome, nous avons observé des lésions nucléaires qu'il est possible de classer en trois types.

1° Dans deux cas, un de maladie de Hodgkin (*fig.* 1) et un de lymphosarcome (*fig.* 6 et 7) un nombre restreint de noyaux de lymphocytes présente une margination de la chromatine en amas nettement délimités. En outre, on remarque au centre de la substance interchromatinienne très étendue, homogène et peu contrastée une ou deux inclusions très denses, à contours irréguliers et d'un diamètre moyen de 0,3 μ. Ces inclusions peuvent être opaques, ou se révéler composées de fins granules. Elles sont, en général, entourées d'une poussière de granules dispersés du même type que ceux qui les composent (*fig.* 7).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Maladie de Hodgkin (cas E). Cellule lymphoïde avec petite inclusion granulaire très dense (→) entourée d'une zone de granules dispersés au milieu de la substance interchromatinienne. Margination de la chromatine (chr); nucléole (nu) ? Mitochondries tuméfiées (m) (G × 24 000).

Fig. 2. — Maladie de Hodgkin (cas B). Noyau polylobé dans une cellule réticulaire. De multiples inclusions nucléaires très denses; nucléole (nu) (G × 24 000).

Fig. 3. — Maladie de Hodgkin (cas M). Même type de lésions nucléaires. Chromatine (chr); nucléole (nu) (G × 30 000).

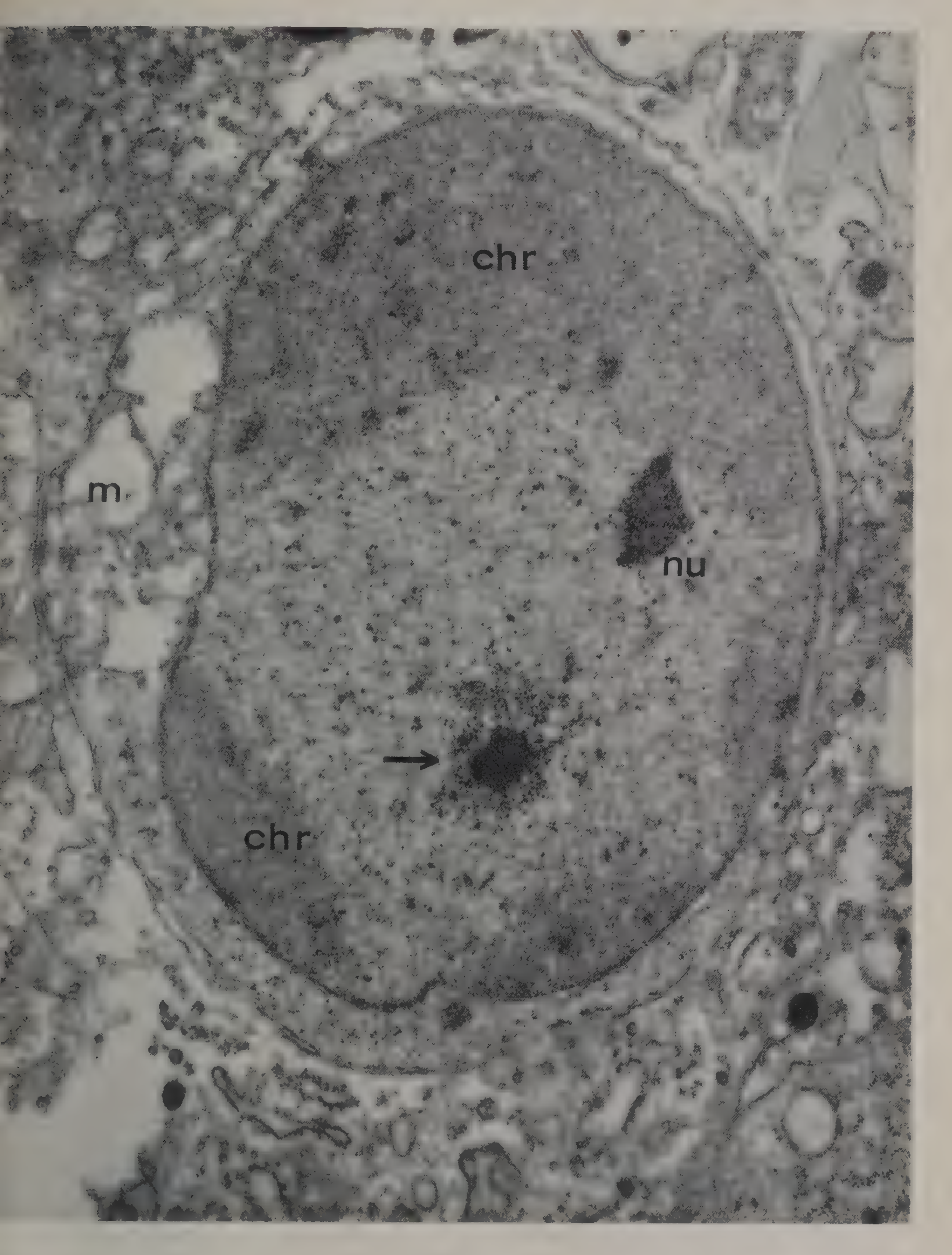



Fig. 1.

Fig. 2.



Fig. 3.

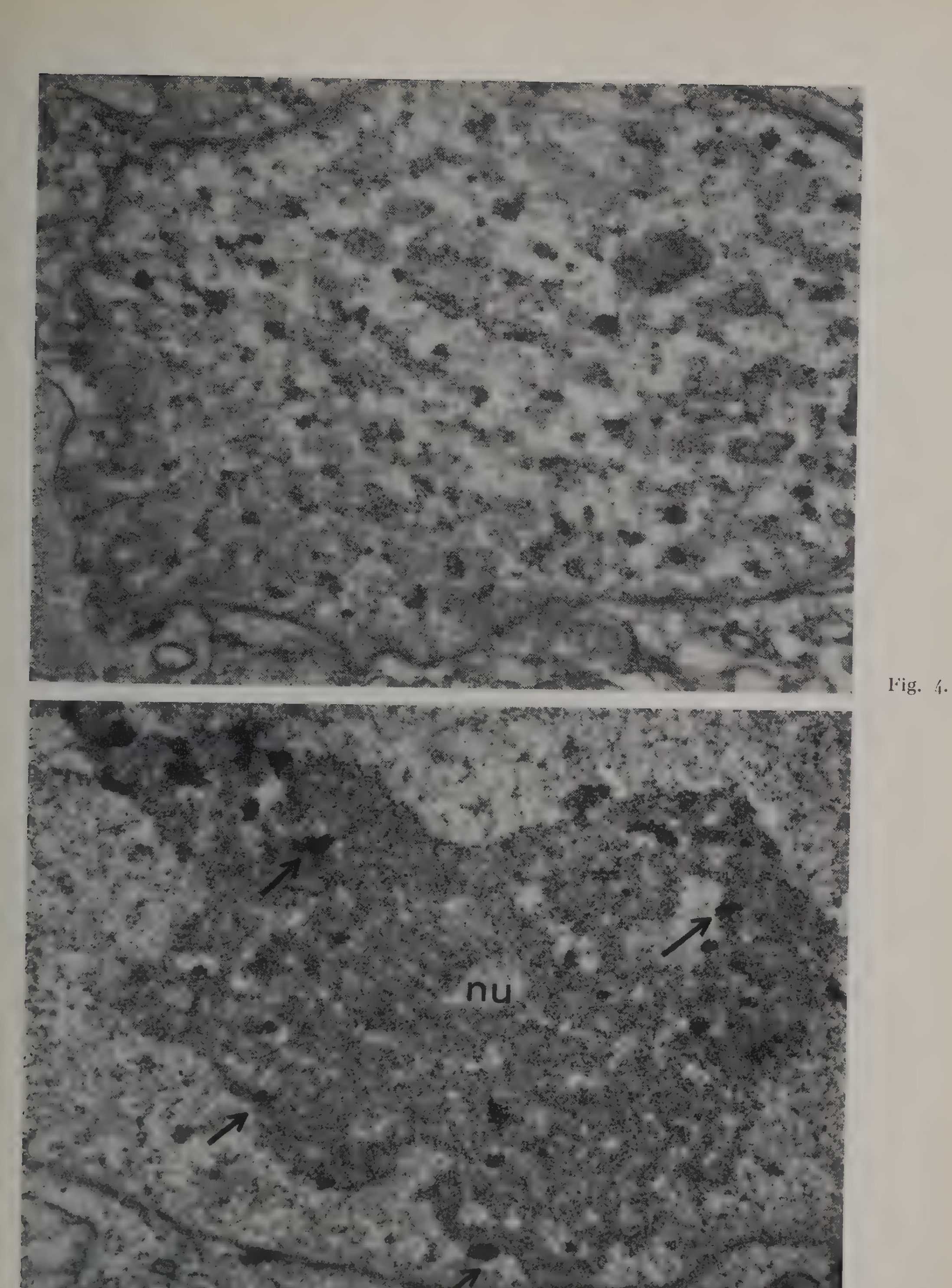



Fig. 4.

Fig. 5.

chr

Fig. 6.

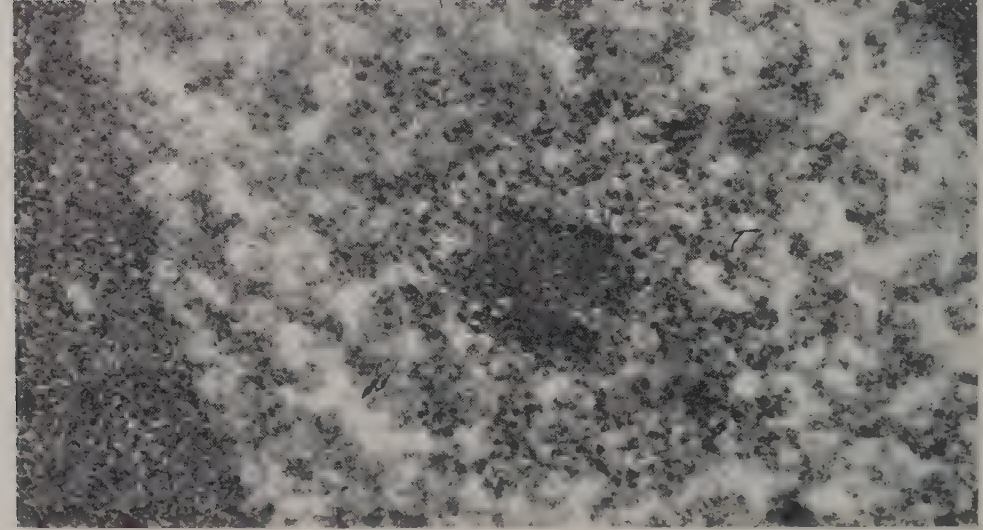


Fig. 7.

Fig. 4. — Maladie de Hodgkin (cas R). Noyau d'une cellule réticulaire d'aspect « moucheté » dû à la présence de très nombreuses petites inclusions (G × 24 000).

Fig. 5. — Maladie de Hodgkin (cas M). Noyau avec nucléole hypertrophié (nu); accolés à son nucléolonéma de très nombreux granules très denses (→) (G × 26 000).

Fig. 6 et 7. — Lymphosarcome (cas D). Cellule lymphoïde avec lésion caractéristique. Margination de la chromatine en amas bien délimités (chr). Au milieu de la substance interchromatinienne amas de grains condensés en un corps central très dense (G, *fig.* 6 : × 28 000; *fig.* 7 : × 60 000).

2° Certaines cellules — du type lymphocytaire, réticulaire ou même du type Sternberg — ont un nucléoplasme de structure très hétérogène (*fig.* 2 à 4). Des taches claires, irrégulièrement réparties, donnent au noyau un aspect moucheté. De plus, on remarque souvent dans ces zônes claires, des amas de granules de la grosseur de ribosomes et nettement plus osmiophiles que la chromatine (*fig.* 4). Parfois ces granules sont agglomérés de façon si compacte qu'ils forment des inclusions très denses et homogènes (*fig.* 2 et 3).

De l'ensemble des lésions étudiées ici, celle-ci est la plus fréquente. Nous l'avons retrouvée dans sept cas de maladie de Hodgkin et dans un cas de thymome malin. Ces inclusions sont toujours localisées dans la substance interchromatinienne et non dans la chromatine elle-même.

3° Enfin dans trois cas de maladie de Hodgkin, de rares cellules réticulaires ou hodgkiniennes présentent un noyau avec un ou plusieurs nucléoles hypertrophiés qui sont caractérisés par la présence de nombreux granules, accolés au nucléolonéma, très denses, et d'un diamètre moyen de 0,15 μ (*fig.* 5).

3. *Discussion.* — Signalons d'abord que des lésions comparables à notre type I ont été observées par Shipkey et coll. ([1]), dans plusieurs cas de lymphosarcomes humains. La signification de ces diverses lésions nucléaires est difficile à préciser. Il est, cependant, possible de limiter à quatre les hypothèses plausibles :

1° Ces lésions pourraient être consécutives aux traitements subis par les malades. Themann et Schmidt ([2]) ont signalé une lésion nucléaire dans des cellules tumorales après traitement chimique qui n'est pas sans ressemblance avec celle du type I décrite ci-dessus. En fait, nous pouvons éliminer cette explication car nos biopsies proviennent de malades non traités.

2° Il pourrait s'agir de lésions dégénératives banales. Mais dans ce cas, ces lésions auraient dû être fréquemment observées, puisque la nécrobiose est très courante dans la plupart des tumeurs. Ce phénomène se traduit soit par une simple margination de la chromatine, soit par une densification générale du nucléoplasme [Yasuzumi et coll. ([3])].

3° Ces images traduisent peut-être des aspects liés au processus malin. Bolognari ([4]) a constaté des lésions nucléolaires dans le carcinome de Walker et Fr. Haguenau ([5]) a décrit des lésions du nucléoplasme très

similaires à notre type II dans le cancer du sein de la femme. Nous avons observé des lésions du même type, quoique rarement, dans un hépatome du rat. Cependant, dans la grande majorité des cancers rien de semblable n'a été observé jusqu'ici.

4° De nombreux exemples des mêmes types de lésions nucléaires et nucléolaires ont été signalés dans de multiples travaux, d'une part sur les infections virales classiques telles que l'adénovirus [Morgan et coll. (6)], la varicelle [Tournier et coll. (7)], le virus de l'ectromélie [Leduc et Bernhard (8)], et le virus EMC [Hinz et coll. (9)]. D'autre part, les mêmes lésions ont été observées dans des tumeurs à virus telles que le *Molluscum contagiosum* (Dourmashkin et Bernhard (10), le sarcome de Rous [Haguenau et coll. (11)] et surtout le polyome de la Souris [Bernhard et coll. (12)].

Il est important de souligner qu'aucune particule d'aspect viral n'a été décelée dans nos cas et le rapprochement de ces diverses descriptions de lésions nucléaires, justifié sur le plan morphologique, ne permet évidemment pas de conclure à une étiologie commune. Cependant, il nous a paru utile d'attirer l'attention sur l'existence de lésions cellulaires particulières dans des affections malignes pour lesquelles on recherche depuis longtemps une origine virale sans qu'elle ait pu encore être prouvée.

(1) F. H. Shipkey, J. D. Geer, B. R. Allen et D. H. Moore, *58th Annual Meeting of the Amer. Assoc. of Pathol. and Bact.*, Chicago, 1961. Abstract.

(2) H. Themann et C. G. Schmidt, *Beitr. pathol. Anat. allgem. Path.*, 123, n° 1, 1960, p. 62,

(3) G. Yasuzumi, R. Sugihara, S. Nakano, T. Kise et H. Takeuchi, *Cancer Res.*, 20. n° 3, 1960, p. 339.

(4) A. Bolognari, *Biologica Latina*, 12, 1959, p. 1015.

(5) F. Haguenau, National Cancer Institute, Monography n° 4, 1960, p. 211.

(6) C. Morgan, G. C. Godman, P. M. Breitenfeld et H. M. Rose, *J. exper. Med.*, 112, n° 2, 1960, p. 373.

(7) P. Tournier, F. Cathala et W. Bernhard, *Presse Médicale*, 52, 1957, p. 1230.

(8) E. Leduc et W. Bernhard, *J. Ultrastr. Res.*, 1961 (sous presse).

(9) R. W. Hinz, G. Barski et W. Bernard, *Exper. Cell Res.*, 1961 (sous presse).

(10) R. Dourmashkin et W. Bernhard, *J. Ultrastr. Res.*, 3, 1959, p. 11.

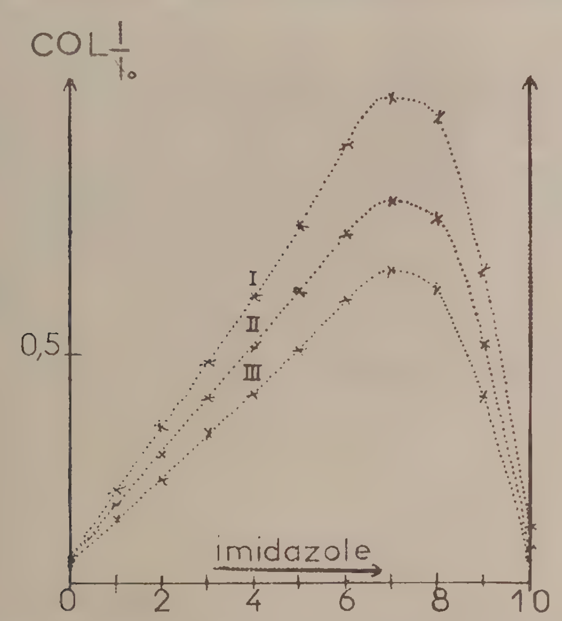
(11) F. Haguenau, H. L. Febvre et J. Arnoult, in *Perspectives in Virology*, Minneapolis, Burgess Press, vol. 2, 1960, p. 160.

(12) W. Bernhard, H. L. Febvre et R. Cramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 483.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine,*
*Clinique Médicale thérapeutique de l'Hôpital Saint-Antoine, Paris*
et *Centre de Recherches sur les Lymphomes Malins de l'Université de Lausanne, Suisse.*)

CANCÉROLOGIE. — *Cancers du nickel et complexe nickel-imidazole.* Note de Mme Simone Hatem-Champy, transmise par M. Christian Champy.

Dans une série de travaux, il a été établi que les substances cancérigènes présentaient une affinité particulière pour le noyau imidazole ([1]), ([2]). Cette affinité s'étend à des composés ayant un groupement terminal imidazolique tels que la globine ([3]), les benzimidazoles ([4]) et l'histamine ([5]), ([6]) embrassant ainsi des agents de la respiration tissulaire et un facteur de croissance neurohormonal. La complexion à l'histamine a été démontrée pour des substances tant organiques que minérales mais les substances cancérigènes organiques seules ont été examinées avec le noyau imidazole jusqu'à ce jour. L'étude des substances cancérigènes minérales est entreprise et la présente Note a pour objet l'affinité du nickel pour l'imidazole.




Densité optique des mélanges de solutions M/20 de chlorure de nickel et d'imidazole, prises en proportions variables, concentration moléculaire globale, $(NiCl_2) + (C_3H_4N_2)$ constante. Force ionique constante : $\mu = 1$.

En ordonnée : Colog $I/I_0$.

En abscisse : proportions relatives des solutions de $NiCl_2$ et de $C_3H_4N_2$ dans 10 ml de mélange.

Épaisseur de la cuve : 1 cm; température : 25°.

Longueurs d'onde : I, $\lambda = 2\,380$ Å; II, $\lambda = 2\,400$ Å; III, $\lambda = 2\,420$ Å.

L'imidazole complexe le nickel. Si l'on applique la méthode de Job à des solutions équimoléculaires de chlorure de nickel et d'imidazole dont la concentration est inférieure à M/20, les mélanges restent clairs. Observés

dans la région qui s'étend de 2 380 à 2 420 Å et dans les conditions d'épaisseur où l'absorption des deux partenaires tombe à zéro, la densité optique des mélanges s'élève. Un maximum net apparaît pour le mélange correspondant à 2 mol d'imidazole et 1 mol de sel métallique. Un seul maximum est observé. Le même résultat est relevé lorsque les mélanges sont étudiés à force ionique constante($\mu = 1$) par addition de chlorure de sodium (*figure*). Aux fortes concentrations, il se forme un précipité, aux grandes dilutions le complexe n'est pas décelable par nos moyens d'observation. L'étude des solutions non équimoléculaires est rendue impossible de ce fait.

Par ailleurs, si l'on traite l'hydroxyde de nickel par une solution aqueuse d'imidazole, on observe la formation d'un composé insoluble de couleur ocrée.

La microanalyse permet de vérifier que ce composé comporte encore 2 mol d'imidazole pour 1 mol de nickel.

L'étude minéralogique est en cours. Cette recherche aura des développements.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1728.
(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2562.
(3) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 957.
(4) S. Hatem, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2958.
(5) S. Hatem, *Chimia*, 13, n° 5, 1959, p. 158.
(6) C. Champy et S. Hatem, *Chimia*, 13, n° 5, 1959, p. 160.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

## *ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 30 octobre 1961.)

Note présentée le 23 octobre 1961, de MM. *Paul Rogez* et *Gabriel Tridot*, Évolutions du phosphate bicalcique hydraté en milieu hydroammoniacal :

Page 1960, 3e ligne, *au lieu de*

$$9\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O + 6\,NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2,\ Aq. + 3\,H^{--}PO_4 + 6\,NH_4^+,$$

*lire*

$$9\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O + 6\,NH_4OH \rightarrow [Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,HPO_4^{--} + 6\,NH_4^+;$$

21e ligne, *au lieu de*

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,PO_4^{---} + 9\,NH_4^+ \rightarrow CaNH_4 9\,PO_4,\ H_2O + Aq.,$$

*lire*

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 3\,PO_4^{---} + 9\,NH_4^+ \rightarrow 9\,CaNH_4PO_4,\ H_2O + Aq.;$$

25e ligne, *au lieu de*

$$4\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2,\ Aq. + H_2(PO_4)_2^{--} + Ca^{++},$$

*lire*

$$4\,CaHPO_4,\ 2\,H_2O \rightleftharpoons [Ca_3(PO_4)_2]_3,\ Aq. + 2\,H_2PO_4^- + Ca^{++};$$

28e ligne, *au lieu de*

$$(H_2PO_4)_2^{--} + Ca^{++} + 2\,NH_4OH \rightarrow CaHPO_4,\ 2\,H_2O + H^{--}PO_4 + 2\,NH_4^+,$$

*lire*

$$2\,H_2PO_4^- + Ca^{++} + 2\,NH_4OH \rightarrow CaHPO_4,\ 2\,H_2O + HPO_4^{--} + 2\,NH_4^+.$$

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

### Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1961.

(*Suite et fin.*)

25-SU-101. *Novaja apparatura dlja totchnogo izmerenija toka naprjajenija i mochtchnosti v chirokow diapazone tchastot*, par A. Ja. Bezikovitch, D. I. Zorin, T. B Rodestvenskaja. 25-SU-102. *Chitovye megommetry s neprosredstvennym otstchetom dlja izmerenija soprotivlenija izoljatsii setei postojannogo i peremennogo toka, nakhodjachtchikhsja pod naprjajeniem*, par A. I. Mitnikov. 14-SU-103. *Fotokompensatsionnye ousiliteli i ikh primenenie v elektroizmeritel' noi tekhnike*, par S. G. Rabinovitch, B. A. Seliber, V. I. Tchervjakova. 25-SU-104. *Magnitnye kharakteristiki i apparatura dlja ikh izmerenija v oblasti tchastot zvoukovogo i oul' trazvoukovogo diapazona*, par E. T. Tchernychev, E. N. Tchetchourina, N. G. Tchernycheva, I. A. Oralova. 14-SU-105. *Avtomatitcheskie kompensatsionnye oustroïstva peremennogo toka*, par A. M. Malik-Chankhezarov, T. M. Aliev. 26-SU-106. *Pribor dlja izmerenija osnovnykh elektritcheskikh parametrov elektromagnitnykh linii zaderjki*, par v. V. Makarov. 14-DDR-108. *Der Korrelationsdetektor in der Mess-und Regeltechnik*, von F. H. Lange. 21-DDR-109. *Dynamische Untersuchung von Feinmessgeräten*, von C. D. Ehrhardt. 24-DDR-110. *Messtechnische Probleme an Photovervielfachern*, von P. Görlich, A. Krohs, H.-J. Pohl. 21-DDR-111. *Die Anwendung von Lehrschnecken für die Walzprüfung von Strinrädern mit Moduln unter* 1 mm, von J. Kanta. 21-DDR-112. *Zur Frage der Änderung der Masse von Massenormalen (Normalgewichtsstücken)*, von Hansgeorg Laporte. 27-DDR-113. *Metztechnische Probleme bei der Reinheitsuntersuchung Radioaktiver Substanzen mit Hilfe von Einkanalszintillationsspektrometern*, von Gerhard Brunner. 23-DDR-114. *Eine Messvorrichtung zur Bestimmung der Warmeleitfahigkeit von Gasen unter hohem Druck*, von Egon Dittrich. 21-DDR-116. *Ueber die Empfindlichkeitserhöhung der Rayleigh-Scheibe durch Eigenanregung bei Messungen der Schallschnelle*, von H. Markgraf. 21-DDR-117. *Einige Beobachtungen an Libellen*, von G. Berndt. 24-DDR-118. *Ionisationsdetektoren für Gaschromatographische messungen*, von Hans-Karl Bothe. 27-DDR-119. *Der Einfluss der Gasströmungsverhältnisse auf die Genauigkeit der Massenspektrometrischen Isotopeanalyse gasförmiger Substanzen*, von Heinz Birkenfeld. 24-DDR-120. *Zu den Physikalischen Grundlagen der Massenspektrographischen quantitativen Analyse mit der Photoplatte*, von H. Wagner. 26-DDR-121. *Metzgerät zur Ermittlung der Leitfähigkeit und Leitungsart an Halbleitermateriallien*, von E. Fischer. 25-SZ-123. *Praezisions-Wechselstrom-Messeinrichtung für die Pruefung von Spannungs-Strom-und Leistungsmessern*, von Hans Meier. 14-SW-126. *On the realtive merits of Methods to measure process Dynamics*, by Birger Qvarnström. 23-SW-127. *A twin calorimeter for thermal investigation of Processes in the liquid phase at temperatures between* 20 *and* 220°C, by Stig Sunner, Ingemar Wadsö. 27-RU-128. *Die Betriebssicherheit*

*der Wandler mit Gamma-Strahlungen*, von Tudor Tanasescu, Traian Ionescu, Radu Literat, Stefan Meitert. 21-RU-129. *The LC oscillator circuit as Bi-parametric transducer*, by N. Racoveanu. 14-RU-130. *L'utilisation des converteurs analogues numériques pour le contrôle des installations énergétiques*, par C. Penescu. 23-RU-131. *Izmerenie aerodinamitcheskikh parametrov sverkhevoukovykh tetchenii ves'ma maloï prodoljitel' nosti*, par I. Iakab, E. Prokopovitch, A. Zakharesku, L. Dumitresku. 11-PO-133. *Primenenie radioperedatchikov na poluprovodnikovykh triodakh dlja izmerenija probega nekotorykh velitching fizitcheskikh Iavlenii vo vrachtchaiouchtchikhsja tchastjak machin*, par Stanislav Orjepovski. 21-FR-134. *La méthode thermodynamique de mesure des rendements des machines hydrauliques*, par J. Serpaud, J. Coffin. 14-CZ-135. *Neue Methoden der harmonischen Analyse und Synthese*, von Zdenek Trnka. 21-CZ-138. *Deformationsmessungen an Talpsperrenmauern mit einem Lot*, von Juraj Bolf. 21-CZ-139. *Einige Probleme der hydrostatischen Nivellation*, von Stefan Jurik. 26-CH-141. *Ein neues Verfahren zur Messung von Dielektrizitätskonstanten bei Stoffen mit grosser Leitfähighkeit*, von R. Abaházi. 25-CH-142. *Ob odnoï totchnoï oustanovke dlja poverki transformatora toka*, par Van Tchjoun-Iouan', Tchjao Gouao-Tchouan' i drougie. 25-CH-143. *Skhemy izmerenija mochtchnosti v trekhfaznykh tsepjakh peremennogo Toka, osnovannye na effekte kholla*, par Iou-de-Fei. 21-CH-144. *Issledovanie metoda poverki jeleznodorojnykh tsistern na vmestimast'*, par Go Chou-Tsjan. 21-CH-146. *Method izmerenija rez' vovogo kol' tsa*, par Siouï Sjao-en. 23-PO-148. *Bestimmung der Warmeverluste von Heizanlagen durch Oberflächentemperaturmessung*, von Karol Ludert. 25-RU-150. *Mesure des grandeurs fondamentales électroénergétiques en régime déformant*, par Ion S. Antoniu. 24-RU-152. *Étude d'une méthode radioactive pour l'estimation des qualités lubrifiantes des huiles à additifs au point de vue de l'usure des surfaces*, par D. Pavelescu, I. Iliuc, S. Barbul. 23-DK-153. *On the measurement of dynamic flow phenomena with the constant Temperature anemometer*, by I. Kidron. 21-UK-154. *The application of the pneumatic technique to very high precision linear measurement*, by I. G. Morgan. 11-UK-155. *Ergonomics in equipment design*, by B. Shackel. 21-PO-157. *Novoe vysotomernoe oustroïstvo tipa stodolkevitcha*, par Vatslav Grondzskii. 01-FR-158. *La définition des unités et le choix des étalons fondamentaux*, par J. Terrien. 24-DDR-159. *Die Aufnahme von Sepktren unter Optimalbedingungen mittels Abtastverfahren und Methoden der Interferometrischen Spektroskopie*, von M. Schubert. 21-DK-160. *Modern Vibration test Instruments*, by G. B. Booth. 21-FR-161. *Nouvelle méthode de définition de la précision dans le tri dimensionnel*, par M. P. Buisson. 23-UK-163. *Techniques for measurement of surface ermittance data required for the engineering design of radiators in spacecraft*, by R. E. Gorton, G. J. Lyons. 25-BU-164. *Sur quelques nouveaux instruments pour mesurer la perméabilité*, par Al. Baltadjiev. 25-DK-165. *Ein neues Impedanzmeter*, von J. Beyerholm. 27-IT-167. *Construction and absolute calibration of a photoneutron standard*, by C. P. Galotta. 21-IT-168. *The recovery of resistance strain gages*, by Anthos Bray. 21-IT-169. *An interferometric dilatometer with electronic fringe counter*, by G. Ruffino. 10-IT-170. *La normalisation de la terminologie concernant les instruments de mesure*, par Aldo Portalupi. 10-IT-171. *Méditations métrologiques*, par Eligio Perucca. 26-YU-172. *Les avantages apportés aux méthodes oscilloscopiques de mesure des fréquences par l'interchangement des tensions comparées*, par V. Popovic. 10-HU-173. *Einige probleme der Physikalischen Mass- und Einheitssysteme*, von M. Korack, K. Seitz, G. Sasvari. 126 fasc. 23 cm.

*Ressources médicinales de la flore française*, par GABRIEL GARNIER, LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE, GERMAINE DEBRAUX. Tomes 1 et 2. Préface de René Souèges. Paris, Vigot frères, 1961; 2 vol. 27 cm.

*Colloque sur la microscopie et la micrographie au* XVIII^e^ et XIX^e^ *siècles*. Extrait des *Comptes rendus du* 85^e^ *Congrès des sociétés savantes*, 8-12 avril 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 25,5 cm.

*Étude écologique des principales formations végétales du Brésil et contribution à la connaissance des forêts de l'Amazone brésilienne*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Nogent-sur-Marne, Centre technique forestier tropical, 1961; 1 vol. 24 cm.

*Flore du Gabon*. Tome 1. *Sapotacées*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Tome 2. *Sterculiacées*, par N. HALLÉ. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1961; 2 fasc. 25 cm.

*Faune de France*. 65. *Poissons d'eau douce*, par CHARLES JACQUES SPILLMANN. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1961; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Louis Fage)